



**Sara Pereira de Lima Martins**

Licenciada em conservação e Restauro

## **Utilização de um líquido na remoção de produtos de corrosão em esmaltes azuis históricos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Conservação e Restauro

Orientador: Doutora Márcia Vilarigues, Professora Auxiliar Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Doutor César Laia Investigador Auxiliar, LAQV - REQUIMTE da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro 2016**



**Sara Pereira de Lima Martins**

Licenciada em conservação e Restauro

## **Utilização de um líquido na remoção de produtos de corrosão em esmaltes azuis históricos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Conservação e Restauro

Orientador: Doutora Márcia Vilarigues, Professora Auxiliar Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Doutor César Laia Investigador Auxiliar, LAQV - REQUIMTE da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

**Setembro 2016**



# **Utilização de um líquido na remoção de produtos de corrosão em esmaltes azuis históricos**

© Sara Pereira de Lima Martins FCT/UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor



## Agradecimentos

---

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha orientadora Doutora Márcia Vilarigues pela orientação, apoio e boa disposição constante durante todo o trabalho. Ao meu co-orientador, Doutor César Laia pela introdução aos líquidos iónicos e por toda a ajuda e paciência demonstradas ao longo deste projecto.

À Dra. Maria João Burnay do Palácio Nacional da Ajuda pela disponibilização dos painéis de vitral estudados, pela ajuda e simpatia.

À técnica superior Carla Rodrigues pela realização e ajuda nas análises de ICP-AES, à Engenheira Isabel Nogueira do Instituto Superior Técnico pelas imagens de SEM e à Dra. Rita Branquinho do CENIMAT pela realização das análises de perfilometria, sobretudo pela disponibilidade e simpatia prestadas.

Ao Mani Outis e ao Tiago Moreira do laboratório de fotoquímica por toda a ajuda, simpatia e disponibilidade na síntese do líquido iónico e nas deposições artificiais.

À Ana Maria, um grande obrigado, por toda a ajuda e constante simpatia durante os últimos cinco anos. À Cremilde por tudo também.

Aos doutorandos do DCR e do Vicarte em especial a Vanessa Outero, Inês Coutinho, Andreia Machado e Andreia Ruivo que sempre demonstraram uma grande simpatia, boa disposição e paciência nos momentos mais difíceis, e que mesmo com tanto para fazer sempre arranjaram um tempo para ajudar. À Teresa Palomar pela “classe origin” que tanto jeito deu!

Ao Miguel Silva por todo o apoio e tempo passado a ajudar-me nas análises de Raman e FTIR-ATR. Um obrigado especial pela amizade, troca de ideias e boa disposição!

A todos os meus colegas e amigos que me acompanharam nos últimos cinco anos, em especial à prima Martins, Daniela, Joana Rebelo, Sabala, Nadine, Milton, Francisco, Escada, Artur, Horta e André.

Como não podia faltar às minhas colegas de laboratório Carla, Fernanda, Marta que me acompanharam mais de perto neste último ano. Sem vocês não teria sido igual!

Por fim um obrigado muito especial à minha mãe e avós, Mina e Rui, não só por me terem possibilitado fazer este mestrado, mas também pelo que fazem por mim todos os dias. Muito obrigado!





## Resumo

Um dos importantes problemas de conservação encontrados em painéis de vitral é a formação de crostas brancas fortemente aderidas a superfície dos esmaltes, particularmente sobre os esmaltes azuis de cobalto. Estas crostas, constituídas por sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ), estão a danificar o esmalte azul levando ao seu destacamento da superfície onde é aplicado. Os solventes convencionais habitualmente utilizados nestas situações são ineficazes na dissolução de crostas e poderão apresentar propriedades prejudiciais tanto para a superfície do vidro como para os materiais de pintura subjacentes. A fim de resolver este problema, um material de limpeza alternativo tem vindo a ser estudado e desenvolvido ao longo dos anos – os líquidos iónicos. O composto seleccionado e sintetizado é o líquido iónico intrinsecamente luminescente 8-anilino-naftaleno-1-sulfonato de trietil-tetradecil fosfónio ( $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{ANS}]$ ), líquido à temperatura ambiente. O facto de ser luminescente representa uma das suas maiores vantagens uma vez que permite um controlo da sua remoção após limpeza. Pretendeu-se avaliar o desempenho de limpeza do líquido iónico  $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{ANS}]$  na remoção de crostas de sulfatos estudando simultaneamente a sua interacção com a superfície do esmalte azul. Dito isto, seleccionaram-se cinco receitas históricas de esmaltes azul de cobalto para pintura sobre vidro onde foi aplicada uma camada artificial de sulfato de cálcio, tendo o líquido iónico sido utilizado para remoção deste sal. Os resultados da remoção assim como da interacção do líquido iónico com a superfície dos esmaltes foi avaliado por técnicas de microscopia óptica, espectroscopia de infravermelhos e UV-Vis, medições colorimétricas e perfilometria 3D.

Os resultados analíticos mostram a eficácia do  $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{ANS}]$  na dissolução das crostas de corrosão; contudo verificou-se que a sua utilização poderá provocar alterações na superfície dos esmaltes.

**palavras-chave:** vitral, esmalte azul, crostas de corrosão, sulfato de cálcio, líquidos iónicos



## Abstract

One of the important conservation issues found in stained glass, the formation of white hard corrosion crusts on top of glass enamels, more specifically in cobalt blue ones, is one of the most common conservation problems. These crusts, mainly composed of calcium sulphates, are damaging the blue enamels, leading to its detachment from the surface where it is applied. The conventional solvents normally used in these situations are ineffective and may be damaging the glass substrate and painting materials. In order to solve this degradation issue, a new class of materials are being extensively studied - the ionic liquids (ILs). The selected and synthesized IL was the luminescent trihexyltetradecylphosphonium 1-anilino-naphthalene 8-sulfonate ( $[P_{6,6,6,14}][ANS]$ ). Its bright fluorescence is an important advantage since it enables the control of its presence in the glass surface after the cleaning process. The aim of this work is to assess the  $[P_{6,6,6,14}][ANS]$  performance for the removal of calcium sulphates and study its interaction with the blue glass enamel surface. Samples of glass enamels were synthesized using five different representative historical recipes for cobalt blue enamels, followed by the deposition of a calcium sulphate artificial layer on the enamel surface. Finally, the ionic liquid was tested for the removal of those artificial salt crusts. The performance of the salt removal as well as the interaction between the ionic liquid and the glass enamel surface were measured using several experimental techniques including optical microscopy, infrared and UV-Vis spectroscopy, colorimetry measurements and 3D profilometry imaging.

The analytical results showed that the  $[P_{6,6,6,14}][ANS]$  effectiveness in dissolving the corrosion crusts is good; however it was showed that it may cause alterations in the enamels surface

**keywords:** stained glass, blue enamel, corrosion crusts, calcium sulphate, ionic liquids



## Índice de conteúdos

<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1 Esmalte – propriedades e mecanismos de degradação.....	2
1.2 Procedimentos de limpeza convencionais e as suas desvantagens.....	3
1.3 Líquidos iónicos.....	4
<b>2. Os vitrais do Palácio Nacional da Ajuda – Caso de estudo.....</b>	<b>5</b>
2.1 Estudo e caracterização do Rondel PNA 3599.....	7
2.2 Caracterização das crostas de corrosão.....	8
<b>3. Procedimento experimental.....</b>	<b>9</b>
3.1 Preparação das amostras.....	9
3.2 Deposição artificial de sulfato de cálcio.....	10
3.3 Síntese e metodologia de aplicação do líquido iónico [P <sub>6,6,6,14</sub> ][ANS].....	10
3.4 Técnicas de observação e análise.....	11
<b>4. Apresentação e discussão de resultados.....</b>	<b>13</b>
4.1 Caracterização dos esmaltes: composição, cor e estrutura química.....	13
4.2 Deposição artificial e ensaios de dissolução das crostas de corrosão artificiais.....	17
4.3 Avaliação da interacção do líquido iónico com o esmalte.....	20
<b>4. Conclusões.....</b>	<b>27</b>
<b>Referencias bibliográficas.....</b>	<b>28</b>
<b>Índice de Anexos.....</b>	<b>.....</b>
ANEXO I– Caso de estudo PNA 3599, fotografias, mapeamentos dos pontos de análise e composições (wt%).....	31
ANEXO II - Crostas de corrosão.....	35
ANEXO III – Esquema de preparação das amostras para estudo.....	36
ANEXO IV– Protocolo experimental da síntese do líquido iónico [P <sub>6,6,6,14</sub> ][ANS].....	37
ANEXO V – Condições de análise dos equipamentos utilizados.....	39
ANEXO VI – Receitas dos esmaltes estudados, tratado <i>The Handmaid to the Arts</i> [20].....	42
ANEXO VII– Imagens obtidas por MO e SEM em corte transversal dos esmaltes em estudo.....	43
ANEXO VIII – Espectros FORS-UV-Vis obtidos para os esmaltes em estudo (t0).....	44
ANEXO IX – Análise FTIR-ATR das amostras de esmalte.....	45
ANEXO X – Ensaio de dissolução dos sais de cálcio.....	46
ANEXO XI – Análises ICP-AES ensaios de dissolução das crostas artificiais.....	47
ANEXO XII: Resultados ICP-AES da interacção do líquido iónico com a superfície do esmalte (21 dias).....	48

ANEXO XIII: Avaliação da interação do líquido iónico com os esmaltes.....	49
ANEXO XIV: Espectros obtidos por SEM-EDS das partículas encontradas na superfície dos esmaltes.....	50
ANEXO XV: Espectros FORS-UV-VIS antes e depois da interacção com o líquido iónico.....	51
ANEXO XVI – Espectros Raman obtidos antes e depois da interacção com o líquido iónico.....	52
ANEXO XVII – Resultados obtidos por Perfilometria 3D.....	53

## Índice de figuras

---

<b>Figura 1:</b> Imagem SEM de amostra de esmalte (R8B2S).	2
<b>Figura 2:</b> Estrutura do catião e anião utilizados: catião $[P_{6,6,6,14}]$ (A) e molécula aromática [ANS] (B) [13]. Fotografia luz UV do $[P_{6,6,6,14}][ANS]$ , sobre uma amostra de vidro incolor (C).	5
<b>Figura 3:</b> Paineis PNA 38257 (A); Paineis PNA 3599 (B); Paineis PNA V14 2014 (C).	6
<b>Figura 4:</b> Rondel PNA 3599. Da esquerda para a direita: anverso e reverso luz reflectida; anverso e reverso luz transmitida (Ver anexo I)	7
<b>Figura 5:</b> Crostas de corrosão observadas a luz reflectida (A) e luz transmitida (B). Espectro de infravermelho obtido por FTIR-ATR nas crostas de corrosão brancas à superfície do esmalte (C).	9
<b>Figura 6:</b> Imagens obtidas por microscopia óptica (obtidas na superfície em campo escuro). R8B1S (A); R8B2S (B); R9B3S (C); R10B3S (D); VCR02 (E).	14
<b>Figura 7:</b> Espectro, representativo de todas as amostras, obtido por FORS-UV-Vis na superfície do esmalte R8B2S.	14
<b>Figura 8:</b> Espectros obtidos por espectroscopia de Raman, na superfície dos esmaltes em estudo.	15
<b>Figura 9:</b> Crostas de corrosão do caso de estudo (A), crostas de corrosão R8B1S (B) R8B2S(C) R8B3S(D)R10B3S(E)VCR02(F). Espectro de IV, representativo, obtido por FTIR-ATR, nas crostas criadas artificialmente.	17
<b>Figura 10:</b> Resultados, representativos, obtidos após dissolução das crostas artificiais nas amostras R8B1S e R10B3S, obtidas através de microscopia óptica, em campo escuro e luz UV.	18
<b>Figura 11:</b> Fotografias das amostras após ensaios de dissolução por ordem decrescente de quantidade de cálcio dissolvido (mg/g). Gráfico de relação entre quantidade de cálcio dissolvido e rugosidade da amostra.	19
<b>Figura 12:</b> Amostra R10B3S, evidenciando a zona de contacto com o LI.	20
<b>Figura 13:</b> Imagem de corte transversal da amostra R8B3S, com líquido iónico, obtida a partir de microscopia óptica (A). Fotografias sob luz UV das amostras de esmalte R8B1S (B) e R8B2S (C), vistas de trás.	20
<b>Figura 14:</b> Gráfico comparativo entre os valores médios de $\Delta E$ calculados para cada esmalte e as rugosidades obtidas.	22
<b>Figura 15:</b> Sobreposição de espectros, representativos, obtidos antes e depois da aplicação do líquido iónico na superfície do esmalte R8B1S (A). Espectro de absorção do líquido iónico $[P_{6,6,6,14}][ANS]$ ( $\lambda = 376$ nm) (B) [13].	25
<b>Figura I.1:</b> Em cima: fotografias luz reflectida anverso e reverso; Em baixo: fotografias luz transmitida anverso e reverso.	31

<b>Figura I.2:</b> Mapeamento dos pontos de análise $\mu$ -EDXRF obtidos no anverso e reverso.....	32
<b>Figura II.1:</b> Fragmento do rondel PNA 3599 pintado a azul de cobalto com presença de crostas de corrosão. Luz reflectida (A) e luz transmitida (B). ....	35
<b>Figura II.2:</b> Espectro obtido por FTIR-ATR e respectivas atribuições, das crostas de corrosão do caso de estudo. ....	35
<b>Figura III.1:</b> Esquema de preparação de amostras para estudo de interação da superfície com o LI e ensaios de dissolução dos sais de cálcio. ....	36
<b>Figura IV.1:</b> Espectro $^1\text{H-NMR}$ do líquido iónico $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{ANS}]$ (1:1) em cloroformio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ). ....	37
<b>Figura VII.1:</b> Imagem de corte obtida por microscopia óptica (campo escuro) e SEM no esmalte R8B1S. ....	43
<b>Figura VII.2:</b> Imagem de corte obtida por microscopia óptica (campo escuro) e SEM no esmalte R8B2S. ....	43
<b>Figura VII.3:</b> Imagem de corte obtida por microscopia óptica (campo escuro) e SEM no esmalte R8B3S. ....	43
<b>Figura VII.4:</b> Imagem de corte obtida por microscopia óptica (campo escuro) e SEM no esmalte R10B3S. ....	43
<b>Figura VII.5:</b> Imagem de corte obtida por microscopia óptica (campo escuro) e SEM no esmalte VCR02. ....	43
<b>Figura VIII.1:</b> Espectros obtidos por FORS-UV-Vis para os esmaltes em estudo.....	44
<b>Figura IX.1:</b> Espectro obtido por FTIR-ATR no esmalte R8B1S.....	45
<b>Figura IX.2:</b> Espectro obtido por FTIR-ATR no esmalte R8B2S.....	45
<b>Figura X.1:</b> Imagens de microscopia óptica obtidas das amostras padrão, com crostas artificiais e após ensaios de dissolução para os esmaltes em estudo.....	46
<b>Figura XI.1:</b> ICP-AES: Recta de calibração do líquido iónico $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{ANS}]$ utilizado para a detecção do cálcio. ....	47
<b>Figura XIII.1:</b> Fotografias de microscopia óptica obtidas antes e depois do ensaio de aplicação do líquido iónico, durante 21 dias. ....	49
<b>Figura XIV.1:</b> Espectros SEM-EDS obtidos nas partículas encontradas à superfície do esmalte R8B2S. ....	50
<b>Figura XIV.2:</b> Espectros SEM-EDS obtidos nas partículas encontradas à superfície do esmalte R10B3S. ....	50
<b>Figura XIV.3:</b> Espectro SEM-EDS obtido nas partículas encontradas à superfície do esmalte R8B3S. ....	50
<b>Figura XV.1:</b> Sobreposição dos espectros obtidos por FORS-UV-Vis nas superfícies dos esmaltes em estudo, antes e depois da interacção do líquido iónico.....	51
<b>Figura XVI.1:</b> Sobreposição de espectros obtidos antes e depois da aplicação do líquido iónico, sobre a superfície dos esmaltes (C, D, E). ....	52
<b>Figura XVII.1:</b> Imagem obtida por perfilometria 3D da superfície da amostra R8B1S e respectivos valores de rugosidade. ....	53



<b>Figura XVII.2:</b> Imagem obtida por perfilometria 3D da superfície da amostra R8B2S e respectivos valores de rugosidade. ....	53
<b>Figura XVII.3:</b> Imagem obtida por perfilometria 3D na superfície da amostra R8B3S e respectivos valores de rugosidade. ....	54
<b>Figura XVII.4:</b> Imagem obtida por perfilometria 3D na superfície da amostra R10B3S e respectivos valores de rugosidade. ....	54
<b>Figura XVII.5</b> Imagem obtida por perfilometria 3D da superfície da amostra VCR02 e respectivos valores de rugosidade. ....	54

## Índice de tabelas

<b>Tabela 1:</b> Composição das matérias primas em óxidos (m/m%) e quantificação obtida por PIXE (azul) dos esmaltes em estudo. ....	13
<b>Tabela 2:</b> Valores de rugosidade ( $\mu\text{m}$ ) obtidos nas superfícies das amostras de esmalte (resultados completos de perfilometria 3D encontram-se no anexo XVII ). ....	14
<b>Tabela 3:</b> Resumos dos picos obtidos para as ligações de Si-O, nos esmaltes em estudo, e respectivas atribuições ( $\text{cm}^{-1}$ ). ....	16
<b>Tabela 4:</b> Concentração de cálcio detectado por 0,029 g de líquido iónico (mg/g). ....	19
<b>Tabela 5:</b> Valores obtidos por colorimetria para as amostras de esmalte antes e após aplicação do líquido iónico e respectivos cálculos de $\Delta a^*$ , $\Delta b^*$ , $\Delta L^*$ e $\Delta E$ . ....	21
<b>Tabela 6:</b> Imagens SEM (BSE) de superfície das amostras padrão, após ensaios de dissolução e após contacto directo com líquido iónico. ....	23
<b>Tabela 7:</b> Concentração dos elementos constituintes dos esmaltes detectados por 0,029 g de líquido iónico (mg/g). ....	24
<b>Tabela I.1:</b> Determinação da composição (m/m %) dos vidros e esmalte azul do caso de estudo PNA 3599, obtida através de análise feita pela técnica de $\mu$ -EDXRF dos óxidos e principais elementos químicos encontrados. ....	33
<b>Tabela I.2:</b> Erro associado dos padrões B e D, utilizados na determinação da composição dos vidros e esmalte do rondel PNA 3599 (m/m %). ....	34
<b>Tabela IV.1:</b> Informação sobre o anião e catião utilizados na síntese do líquido iónico. ....	38
<b>Tabela VIII.1:</b> Média dos valores obtidos para as três bandas características do cobalto, para cada esmalte. ....	44
<b>Tabela IX.1:</b> Atribuições dos picos obtidos, por FTIR-ATR, na superfície do esmalte R8B1S (figura IX.1) [35,36]. ....	45
<b>Tabela IX.2:</b> Atribuições dos picos obtidos, por FTIR-ATR, na superfície do esmalte R8B2S (figura IX.2) [35,36]. ....	45
<b>Tabela XI.1:</b> Resultados da análise de ICP-AES, obtidos nos ensaios de dissolução das crostas artificiais, sobre as amostras de esmalte, com respectivas médias e desvios padrão. ....	47

<b>Tabela XII.1:</b> Resultados das análises ICP-AES obtidos na interacção do líquido iónico com a superfície dos esmaltes em mg/l.....	48
---	----

## Lista de símbolos e abreviaturas

---

<b>LI's</b>	Líquidos iônicos
<b>RTIL's</b>	Room-Temperature Ionic Liquids
<b>[P<sub>6,6,6,14</sub>]Cl</b>	Cloreto de triexil-tetradecil fosfônio
<b>[NH<sub>4</sub>][ANS]</b>	8-anilino-naftaleno-1-sulfonato de amônio
<b>[P<sub>6,6,6,14</sub>][ANS]</b>	8-anilino-naftaleno-1-sulfonato de triexil-tetradecil fosfônio
<b>MO</b>	Microscopia Óptica
<b>FORS</b>	Espectroscopia de Reflectância por Fibra Óptica
<b>μ-EDXRF</b>	Microfluorescência de raios X Dispersiva de Energia
<b>FTIR-ATR</b>	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em Modo Atenuado de Reflexão
<b>SEM-EDS</b>	Microscopia Electrónica de Varrimento com Espectrometria de raios X Dispersiva de Energias
<b>ICP-AES</b>	Espectroscopia de Emissão Atômica por Indução Elétrica de Plasma
<b>PIXE</b>	Emissão de raios X por Partículas Induzidas
<b>μ-Raman</b>	Micro-Espectroscopia de Raman
<b>RMN</b>	Espectroscopia por ressonância magnética nuclear
<b>CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>	Sulfato de Cálcio di-hidratado
<b>CaSO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O</b>	Sulfato de Cálcio hemi-hidratado
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	Cloreto de cálcio
<b>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Sulfato de potássio



## 1. Introdução

---

O vitral é uma técnica decorativa que surge como meio integrante da arquitectura. Tendo atingido o seu apogeu na Idade Média durante o período Gótico, os vitrais foram amplamente utilizados no adorno de igrejas e catedrais; o efeito da luz que por eles trespassa confere uma maior imponência e espiritualidade ao ambiente, efeito este reforçado pelas imagens retratadas, na sua maioria cenas religiosas [1].

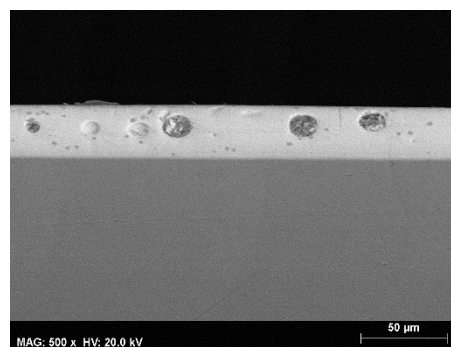
Os painéis de vitral são constituídos por vidro incolor, corado na massa e/ou pintado, cortado em diversas formas e unido entre si por calhas de chumbo ou mais recentemente cobre. Ao longo do tempo na arte do vitral foram surgindo várias formas de pintura sobre vidro, podendo ser distinguidos em três tipos. Em primeiro surgem as grisalhas, no século IX, utilizadas em contornos e sombras, diminuindo a quantidade de luz que trespassa. Mais tarde, no século XIII, aparece o amarelo de prata utilizado para colorir painéis de amarelo. Por último no século XVI surgem os esmaltes, que possibilitaram colorir uma única peça de vidro com diversas cores [2].

O desenvolvimento dos esmaltes encontra-se associado à saída do vitral da arquitectura em grande escala típico da igreja gótica, dando lugar a painéis isolados de menor dimensão em contexto mais privado, devendo-se sobretudo à mudança de mentalidades na sociedade no final da idade média (século XV-XVI) [1]. Com isto, as temáticas empregues deixam de ser exclusivamente religiosas e passaram a incluir heráldica, mitologia e até mesmo cenas do quotidiano. A dimensão reduzida destes painéis é acompanhada por uma inovação e precisão nos detalhes iconográficos, técnicos e composicionais da arte de pintar com esmalte [3].

Um dos problemas de conservação dos vitrais pintados com esmalte é a corrosão dos esmaltes azuis com formação de crostas brancas, fortemente aderidas à superfície. Estas crostas compostas maioritariamente por sais de sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ) levam ao destacamento e perda irreversível de material através de tensões criadas não só a superfície, mas também na interface vidro-esmalte. Os procedimentos de limpeza habitualmente empregues, não permitem a remoção destas crostas eficazmente e sem danos para o vidro e camadas de pintura, motivo pelo qual novas alternativas tem vindo a ser desenvolvidas e testadas para a sua remoção. Assim, o objectivo deste trabalho foi o de estudar os líquidos iónicos como materiais alternativos de limpeza, averiguando simultaneamente a sua interacção com a superfície do esmalte.

## 1.1 Esmalte – propriedades e mecanismos de degradação

Os esmaltes são constituídos por uma mistura de um vidro colorido com baixa temperatura de fusão e um agente colorante derivado de óxido metálicos (vidro: 1200°-1400°C; esmalte: 650°-700°C), sendo o baixo ponto de fusão conseguido através da adição de uma maior quantidade de elementos fundentes, tais como o chumbo, compostos alcalinos de sódio e/ou potássio ou boro [4]. A sua preparação consiste na fusão, num cadinho, a temperaturas entre os 1000° e 1300°C das matérias primas constituintes. A mistura, ainda fundida, é rapidamente arrefecida em água fria obtendo-se pequenos fragmentos de vidro colorido moídos até se obter um pó. Este é posteriormente combinado com um ligante (ex.: goma arábica, óleo de lavanda, terbenfina destilada) e aplicado sobre o vidro. Durante a cozedura (600°-700°C), obtém-se uma fina camada (5 – 100 µm) homogénea com uma interface

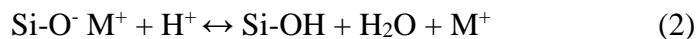
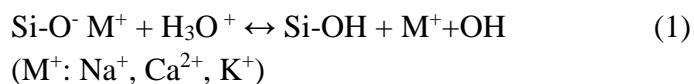


**Figura 1:** Imagem SEM de amostra de esmalte (R8B2S).

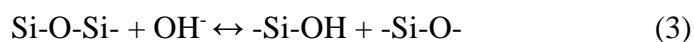
vidro-esmalte muito definida (ver figura 1) [4]. Todas as receitas de esmalte são baseadas num vidro de baixo ponto de fusão e uma substância colorante. A matriz vítrea de um esmalte pode ser dividida de acordo com a composição, sendo esta muito variável: i) esmaltes sem chumbo, que mantêm o seu baixo ponto de fusão através da adição de quantidades elevadas de compostos alcalinos, nomeadamente sódio e potássio; ii) quantidades limitadas de chumbo (10-20%) combinadas com quantidades também elevadas de compostos alcalinos; iii) composições com quantidades elevadas de chumbo (30-80%) e quantidades variáveis de sódio e potássio [4,5]. As receitas históricas<sup>1</sup> indicam que para a obtenção de esmalte azul, a qualquer uma destas matrizes base era adicionado *smalt* (SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-CoO + impurezas), *zaffre* (CoO + impurezas - pequenas quantidades de arsénio e/ou níquel associados ao cobalto) ou uma mistura de cobre e uma menor quantidade de óxido de cobalto [5].

A composição química do esmalte combinado com a presença de água representa um dos factores principais para a sua deterioração, nomeadamente devido à presença de quantidades significativas de iões alcalinos e alcalino-terrosos (Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>) comparativamente com a quantidade de sílica. Vários estudos indicam que a corrosão do vidro ocorre essencialmente na presença de água [6,7]. O contacto da água com a superfície do vidro desencadeia a lixiviação dos iões alcalinos e alcalino-terrosos existentes na matriz vítrea através de reacções de permuta iónica, com os iões H<sup>+</sup> e H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> da água (reacções 1 e 2).

<sup>1</sup> É exemplo o tratado de Dossie, de onde são provenientes as receitas dos esmaltes em estudo neste trabalho.



Esta reacção provoca alterações na estrutura da superfície resultando na formação de uma camada porosa, hidratada, rica em sílica e uma rica em iões alcalinos e alcalino-terrosos com propriedades mecânicas diferentes das da matriz de vidro subjacente, que por sua vez se encontra mais suscetível a oscilações de temperatura e humidade relativa. Caso a solução em contacto com o vidro não seja renovada a tendência será para o aumento do pH, através do aumento da concentração de iões alcalinos, e consequentemente para a quebra das ligações silício-oxigénio atingindo um ponto crítico a pH=9 (reacção 3) [6,7].



Aos mecanismos de corrosão do vidro sucedem-se outros, denominados mecanismos secundários de corrosão. Estes consistem na reacção dos iões alcalinos e alcalino-terrosos presentes sobre a camada gelificada à superfície, anteriormente formada, com gases inorgânicos presentes na atmosfera, nomeadamente CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>. Estas reacções resultam na formação de produtos secundários de corrosão, também conhecidos como crostas de corrosão, compostas por materiais cristalizados insolúveis (em água e/ou etanol), maioritariamente carbonatos e sulfatos sob a forma de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) e sulfato de cálcio (CaSO<sub>4</sub>) respectivamente. Este tipo de compostos são muito higroscópicos, sobretudo os sulfatos, e tendem provocar uma subida de pH de soluções de contacto com a superfície, estimulando a dissolução da rede vítrea.

## 1.2 Procedimentos de limpeza convencionais e as suas desvantagens

Uma das fases mais delicadas na conservação e restauro de painéis de vitral é o procedimento de limpeza. Tanto as sujidades superficiais (ex.: depósitos, poeiras) como crostas de corrosão de materiais cristalizados (ex.: carbonatos e/ou sulfatos) devem ser removidas sem que o vidro e as camadas de pintura subjacentes sejam danificadas. Como já foi referido os esmaltes apresentam uma camada relativamente fina (5–100 µm) e porosa bem como uma interface, esmalte-vidro, muito definida. As crostas de corrosão formadas ocorrem não só à superfície dos esmaltes, mas também nas microfissuras que constituem o mesmo e ao cristalizar, após evaporação da água, aumentam de volume provocando o destacamento, sendo, portanto, muito recomendada a sua remoção.

Existem hoje em dia vários métodos aplicados na remoção de crostas de corrosão à superfície do vidro descritos e testados por vários autores [8–11]:

- Métodos mecânicos através da utilização de espátulas e bisturis. Podem levar à criação de tensões excessivas sobre as já fragilizadas superfícies subjacentes, danificando-as;
- Métodos químicos: i) soluções de água e etanol (1:1) que, para além de não serem eficientes na dissolução de crostas de corrosão, o facto de serem soluções aquosas dificulta o controlo no acto de limpeza; ii) espécies quelantes em soluções de água, compostas por ligandos multidentados que formam complexos estáveis mais facilmente dissolvidos em água, são exemplos soluções de EDTA (ácido etileno diamino tetracético,  $C_{10}H_{16}O_8N_2$ ) e ácidos fracos como o ácido oxálico ( $H_2C_2O_4$ ). No entanto, o forte efeito quelante destes materiais promovem a dissolução não só dos iões de cálcio presentes nas crostas, mas também os do vidro e materiais de pintura, induzindo a outros processos de alteração.

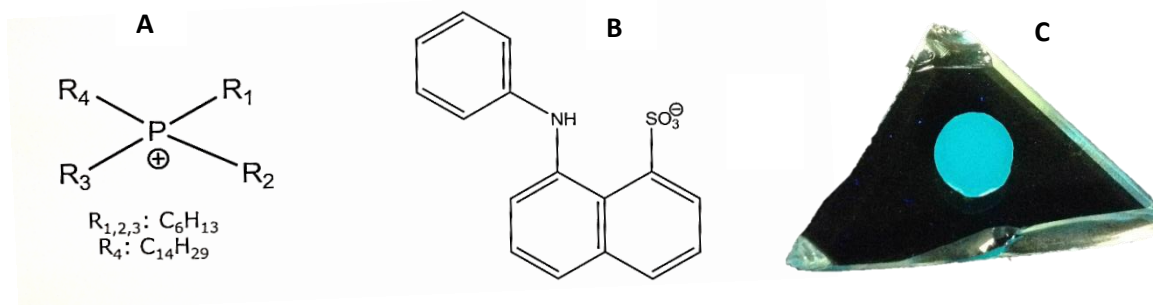
### 1.3 Líquidos iónicos

Os procedimentos acima descritos representam métodos de limpeza aplicados na remoção de crostas de corrosão. No entanto a sua utilização comporta não só desvantagens para o vidro, mas também para os materiais de pintura subjacentes, sendo na maioria das vezes ineficazes na dissolução de sais de cálcio encontrados. Assim os materiais de limpeza ideais para a remoção de crostas de corrosão devem apresentar um efeito quelante suave, de modo a interagir apenas com iões de cálcio presentes nas crostas, uma viscosidade significativa permitindo uma aplicação mais controlada e sem danos para os materiais subjacentes, vidro e pintura. Por este motivo, os líquidos iónicos têm vindo a ser desenvolvidos e estudados como materiais de limpeza alternativos na remoção de crostas de corrosão [12,13].

Nos últimos anos tem havido um aumento significativo no estudo dos líquidos iónicos, aplicados a diversas áreas, como materiais de extração alternativos aos solventes voláteis convencionais. Estes são descritos na literatura como sais orgânicos compostos por um catião orgânico e um anião, orgânico ou inorgânico, sendo líquidos a temperaturas inferiores a 100°C [14]. As suas características mais atractivas são a baixa pressão de vapor e a possibilidade de ajuste das suas propriedades físicas e químicas através da variação anião/catião de acordo com o objectivo pretendido; esta última levou a que fossem conhecidos como *designer solvents* [15]. Em trabalhos anteriores foram estudados líquidos iónicos pertencentes à classe de RTIL'S – *Room-Temperature ionic liquids* – ou seja, líquidos à temperatura ambiente, que tiveram como



objectivo a análise e testes de limpeza em fragmentos de vidro incolor e também com pintura a grisalha, com crostas de corrosão compostas por sais de cálcio. Nestes casos os RTIL's utilizados provaram ser eficientes na remoção das crostas, no entanto o facto de serem incolores e pouco viscosos mostrou-se desvantajoso, uma vez que tornou difícil controlar a penetração no vidro e impercetível a sua remoção total após aplicação. Por este motivo o líquido iónico selecionado e sintetizado é intrinsecamente luminescente com uma viscosidade de  $4,87 \times 10^{-4}$  Pas a 25°, constituído pela molécula aromática fluorescente 8-anilinaftaleno 1-sulfonato (ANS) e trietil-tetradecil fosfónio ([P<sub>6,6,6,14</sub>]). O [P<sub>6,6,6,14</sub>][ANS] é líquido à temperatura ambiente e conhecido em trabalhos anteriores pela sua capacidade de dissolver sais de cálcio sem danos significativos para o vidro assim como um baixo custo de produção [13]. A interacção entre o LI e as crostas de corrosão ocorre devido à formação de complexos solúveis entre os iões de cálcio e os grupos sulfonato e azoto da molécula [ANS] (Fig. 2B), resultando numa facilitada dissolução com solventes convencionais como o etanol. A sua maior vantagem prende-se no facto de ser intensamente luminescente, permitindo uma limpeza final controlada, verificando a sua permanência, ou não, do LI na superfície dos esmaltes.



**Figura 2:** Estrutura do catião e anião utilizados: catião [P<sub>6,6,6,14</sub>] (A) e molécula aromática [ANS] (B) [13]. Fotografia luz UV do [P<sub>6,6,6,14</sub>][ANS], sobre uma amostra de vidro incolor (C).

## 2. Os vitrais do Palácio Nacional da Ajuda – Caso de estudo

O Palácio Nacional da Ajuda integra em si uma extensa e importante colecção de artes decorativas, datadas do século XV ao século XX. Em particular, é de salientar a vasta colecção de objectos em vidro que se inserem, maioritariamente, na segunda metade do século XIX e inícios do século XX. O caso em estudo deste trabalho insere-se num conjunto de três painéis de vitral, datados do século XVII e XIX, pertencentes ao espólio de objectos em vidro do Palácio Nacional da Ajuda. Estes encontravam-se nas reservas do palácio tendo sido temporariamente transferidos das reservas até ao laboratório de vitral do Departamento de Conservação e Restauro da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para estudo e intervenção. Apesar de existirem registos de aquisição da maior parte das

peças, o mesmo não acontece para estes três vitrais. O primeiro painel trata-se de uma bandeira de porta (135,5 cm x 74 cm), com base retangular e topo em arco, montado numa moldura em madeira, fixo por duas barras de fixação metálicas no reverso (Figura 3 C) constituído por vidro colorido roxo e cerca de 34 rondeis de vidro incolor pintado a grisalha, amarelo de prata, sanguínea e esmalte azul de cobalto. Este embora apresente uma montagem do século XIX, acredita-se que se tratam de painéis produzidos entre o século XVI e XVII, com base nos estudos iconográficos e materiais até agora realizados. O segundo painel (Figura 3 A) apresenta um formato rectangular (23,8cm x 23,5cm), uma representação figurativa de um cavaleiro e heráldica, constituído por vidro colorido verde e azul, vidro de duas camadas, incolor e vermelho, e pintura a grisalha, amarelo de prata, sanguínea e esmalte verde. Por fim, o terceiro painel (Figura 3 B), datado também do século XIX, trata-se de um rondel (30 cm de diâmetro) com uma representação figurativa e moldura entrançada constituído por vidro colorido verde, vidro de duas camadas, incolor e vermelho, e vidro incolor com pintura a grisalha, amarelo de prata, sanguínea e esmalte azul.



**Figura 3:** Painel PNA 38257 (A); Painel PNA 3599 (B); Painel PNA V14 2014 (C).

## 2.1 Estudo e caracterização do Rondel PNA 3599 (B)

Numa primeira fase procedeu-se à caracterização dos vidros e materiais de pintura bem como das técnicas de produção, empregues na produção do painel de vitral PNA 3599. Numa segunda fase foi realizado diagnóstico do painel juntamente com o levantamento dos problemas de degradação, sendo que as crostas brancas sobre o esmalte azul se revelaram a patologia mais preocupante. Após esta caracterização foi seleccionado um liquido iónico para a realização de testes sobre amostras pintadas com cinco receitas de esmaltes azuis de cobalto diferentes, com e sem crostas de corrosão criadas artificialmente. A superfície, bem como as propriedades químicas dos esmaltes foram analisadas antes e após dos ensaios de limpeza, de modo a entender a sua interacção com o liquido iónico.

O rondel é constituído por vidro corado na massa verde e vermelho e vidro incolor pintado a grisalha, amarelo de prata, sanguínea e esmalte azul. Apresenta no total quatorze fragmentos de tamanhos e formas variadas, separados por calha de chumbo, sendo que os fragmentos de maior dimensão se encontram ao centro. A composição é bastante simétrica, ao centro está representada uma figura feminina em pose de oração/contemplação, composta por vidro incolor pintado a grisalha, amarelo de prata, sanguínea (carnações), esmalte azul (mangas) e vidro vermelho (manto). Esta está representada com um tocado sobre a cabeça composto por vidro incolor, com sombras pintadas a grisalha escura e decorações vegetalistas a esmalte azul e amarelo de prata. Em torno da figura central estão representados motivos vegetalistas pintados a grisalha de tom avermelhado sobre vidro verde e, no contorno, uma moldura constituída por um entrançado de duas faixas pintadas com grisalha negra e amarelo de prata, sobre um vidro verde-claro transparente.



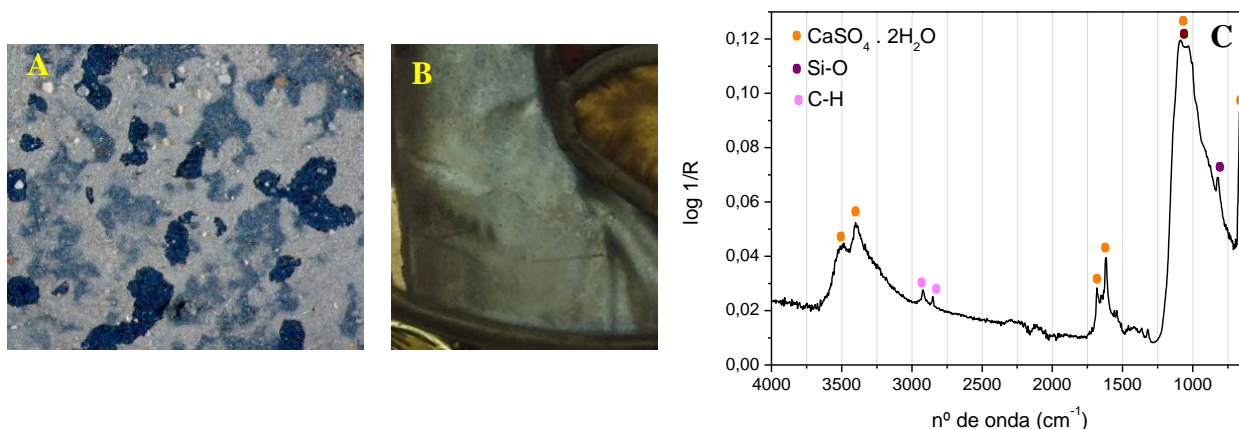
**Figura 4:** Rondel PNA 3599. Da esquerda para a direita: anverso e reverso luz reflectida; anverso e reverso luz transmitida (Ver anexo I).

A peça encontra-se em estado regular de conservação, isto porque, apesar de se encontrar estável, apresenta algumas patologias que necessitam de intervenção de conservação e restauro [16]. Foram identificadas as seguintes patologias: no anverso destacamento e/ou corrosão da grisalha, sujidades/depósitos diversos e excedentes de massa de calafetagem. No reverso apresenta corrosão do esmalte com formação de crostas de corrosão e opacificação, picado, acumulação de sujidade/depósitos variados, deformações pontuais na calha de chumbo e corrosão desta. Apesar de apresentar várias patologias, como referido anteriormente, o trabalho que se segue irá centrar-se na corrosão do esmalte azul com formação de crostas de corrosão uma vez que se trata da patologia com maior risco para a integridade física do painel. Uma das peculiaridades desta degradação é o facto de ocorrer apenas sobre o esmalte azul e poder ser encontrado em outros exemplos de painéis de vitral, também sobre o esmalte azul, nomeadamente nos do Palácio Nacional da Pena.

Através da técnica analítica de microfluorescência de raios X dispersiva de energia ( $\mu$ -EDXRF) procedeu-se à determinação da composição dos vidros e esmalte azul em estudo (Anexo I – Tabela I.1; Fig. I.2 mapeamento dos pontos de análise). Determinou-se que se tratam de vidros sodo-cálcicos com percentagens de sílica entre 63% e 72% , percentagens de cálcio (entre 5 e 13%) e sódio/magnésio (entre 6 e 20%), que vem de acordo com as referências da literatura para vidros deste tipo [17]. O esmalte azul apresenta uma quantidade de sílica igual a 43%, menor comparativamente com os vidros, mas um teor de chumbo e sódio/magnésio superior, aproximadamente 3,5% e 23% respectivamente.

## **2.2 Caracterização das crostas de corrosão**

As crostas de corrosão foram observadas através de microscopia óptica e revelaram ter uma cor branca opaca com forte aderência ao esmalte. No entanto na observação do esmalte em luz transmitida verificou-se que continua a haver passagem da luz; este tipo de degradação apenas interfere com a integridade do esmalte e não a correcta visualização do vitral, nomeadamente das suas cores e desenhos. Na figura 5 apresenta-se uma imagem das crostas de corrosão, observadas com luz reflectida e luz transmitida assim como um espectro obtido através de espectroscopia de infravermelhos com transformada Fourier (FTIR) em modo de reflectância total atenuada (ATR). A partir desta técnica foi possível identificar o composto formado sobre o esmalte azul como sulfato de cálcio di-hidratado [18]. Verifica-se ainda a presença dos picos característicos das ligações Si-O do vidro a  $810\text{ cm}^{-1}$  e  $1043\text{ cm}^{-1}$ , bem como possíveis vestígios do óleo utilizado aquando da calafetagem do vitral, nomeadamente a  $2927\text{ cm}^{-1}$  e  $2846\text{ cm}^{-1}$  correspondentes a zona das ligações C-H no infravermelho [19] (Ver Anexo II).



**Figura 5:** Crostas de corrosão observadas a luz reflectida (A) e luz transmitida (B). Espectro de infravermelho obtido por FTIR-ATR nas crostas de corrosão brancas à superfície do esmalte (C).

### 3. Procedimento experimental

Como já foi referido anteriormente, este trabalho teve como objectivo avaliar o desempenho de um líquido iónico selecionado, como material de limpeza, e estudar a sua interacção com a superfície do esmalte azul de cobalto tendo em conta a sua definida interacção com a superfície do vidro.

#### 3.1 Preparação das amostras

Foram preparadas um total de quarenta amostras de vidro incolor, pintadas com cinco receitas distintas de esmalte azul de cobalto (oito de cada, identificadas de A a H; esquema de preparação das amostras em Anexo III). Foram selecionadas receitas da época do vitral em estudo, pertencentes ao tratado histórico *The Handmaid to the Arts* por Robert Dossie, denominadas R8B1S, R8B2S, R8B3S e R10B3S, em que o “R” se refere ao número da receita utilizada e o “B”, ao vidro utilizado como base para o esmalte (Anexo VI - Transcrição das receitas do tratado) [20,21]. A quinta receita, VCR02, foi obtida a partir da determinação da composição de um esmalte azul de cobalto presente num vitral histórico datado XVI, as siglas “VCR” referem-se à fundação Vitrocentre Romont, onde se encontra o vitral, e o número à amostra correspondente. A interpretação das receitas do tratado, reprodução dos esmaltes e a determinação da sua composição foi realizada no âmbito da tese de doutoramento em Conservação e Restauro por Andreia Machado.

Durante a fase de pintura dos esmaltes, sobre a superfície do vidro incolor utilizou-se fita adesiva nas margens do vidro, para garantir uma espessura uniforme entre amostras e a



aplicação do esmalte foi realizada com uma espátula. Como ligante utilizou-se o indicado no tratado de Dossie, que consiste na mistura de óleo de lavanda com terbentina destilada, utilizando sempre uma maior quantidade de óleo. Após cozedura obtiveram-se superfícies menos rugosas (R8B1S e R8B2S) e mais rugosas (R8B3S, R10B3S e VCR02) (Ver Anexo XVII - Perfilometria). Isto poderá dever-se ao facto de os dois primeiros apresentarem uma quantidade significativa de chumbo na sua composição assim como uma maior quantidade de potássio e boro, também utilizados como elementos fundentes.

### **3.2 Deposição artificial de sulfato de cálcio**

De modo tentar obter modelos das crostas de sulfato de cálcio impregnadas na superfície do esmalte do caso de estudo e assim fazer um primeiro teste de limpeza com o líquido iónico, foi realizada uma deposição artificial de sulfato de cálcio na superfície das amostras preparadas (amostras F a H). Para isso recorreu-se à utilização de um aerógrafo<sup>2</sup> de modo a que a deposição ficasse homogénea e o mais semelhante possível às originais.

Numa primeira fase foi realizada uma deposição, com cinco camadas, de uma solução de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ,  $C=95\text{g/l}$ ) em água na superfície das amostras. De seguida, outra deposição com o mesmo número de camadas, com uma solução em água de sulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $C=110\text{g/l}$ ). As amostras foram posteriormente colocadas em estufa a cerca de  $100^\circ\text{C}$ . Depois de secas foram limpas com um esguicho de etanol, que resultou na dissolução do cloreto de potássio deixando à superfície uma camada homogénea de sulfato de cálcio, um composto insolúvel no solvente utilizado. É de salientar que as crostas recriadas, apesar de serem da mesma natureza química dos originais, provavelmente não apresentam o mesmo tipo de ligação com o vidro.

### **3.3 Síntese e metodologia de aplicação do líquido iónico [P<sub>6,6,6,14</sub>][ANS]**

O líquido iónico [P<sub>6,6,6,14</sub>][ANS] foi obtido seguindo um protocolo experimental já estipulado [13]. O sal 8-anilino-naftaleno-1-sulfonato de amónio ( $\text{NH}_4[\text{ANS}]$ ) foi dissolvido em diclorometano e adicionou-se o cloreto de trietil-tetradecil fosfónio à temperatura ambiente. A solução foi posta em agitação durante 24 horas e filtrada de modo a retirar o precipitado de cloreto de amónia formado ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). O produto final, um líquido viscoso verde escuro, foi obtido com 97,3% de rendimento após evaporação do solvente e secagem em linha de vácuo.

---

<sup>2</sup> Instrumento utilizado para realização de deposição por meio da pulverização proveniente de uma fonte de ar comprimido.

O líquido iónico foi ainda analisado por espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) de modo a verificar a pureza do produto final, assim como a proporção anião:catião correcta (1:1). (Ver anexo IV – Protocolo experimental)

A metodologia de aplicação do líquido iónico [P<sub>6,6,6,14</sub>][ANS] foi dividida em dois métodos de aplicação. Na primeira, uma gota foi directamente aplicada sobre a superfície dos esmaltes e deixada a actuar durante vinte e um dias de modo a analisar a extensão máxima de danos que este pudesse causar a superfície (amostras C a E). Na segunda foi aplicada uma gota do LI sobre a superfície dos esmaltes (amostras F a H) com a deposição artificial de sulfato de cálcio, durante um período de duas e três horas de actuação. O LI, nos dois métodos de aplicação, foi posteriormente removido com um cotonete embebido em etanol.

### **3.4 Técnicas de observação e análise**

No decorrer deste trabalho o estudo de superfície, composição, estrutura e cor foi analisado através das técnicas de microscopia óptica, SEM, PIXE,  $\mu$ -EDXRF, espectroscopia de FORS-UV-Vis, Colorimetria, Perfilometria, espectroscopia de Raman ( $\mu$ -Raman), FTIR-ATR e ICP-AES (ver anexo V – condições de análise). O estudo da superfície no decorrer das várias fases do trabalho foi realizado a partir da obtenção de imagens por microscopia óptica e SEM. Estas análises tiveram o intuito não só de caracterizar os diferentes esmaltes, mas também de observar possíveis alterações criadas pelo líquido iónico nas superfícies.

As análises de FORS-UV-Vis e colorimetria foram aplicadas para caracterizar a cor azul, dos esmaltes estudados, comparando também os resultados antes e depois da interação com o líquido iónico.

Os espectros obtidos por espectroscopia de Raman permitiram obter informação em relação à estrutura silicatada dos esmaltes, caracterizando as diferentes composições assim como verificar possíveis alterações na estrutura após interação com o líquido iónico. A técnica de FTIR-ATR permitiu identificar a natureza química das crostas brancas encontradas no Rondel PNA 3599, sobre o esmalte azul de cobalto, assim como confirmar a natureza das crostas artificiais de sulfato de cálcio depositadas na superfície das amostras de esmalte.

O recurso às técnicas de PIXE e  $\mu$ -EDXRF serviram para a caracterização da composição, após ir ao forno, dos esmaltes estudados e da composição dos vidros e esmalte azul do rondel PNA 3599, respectivamente.

No caso da Perfilometria, a análise das superfícies permitiu obter informações em relação à rugosidade das amostras assim como explicar comportamentos da dissolução das crostas

artificiais e do líquido iónico quando aplicados nas superfícies. Esta técnica analítica dá-nos uma imagem 3D da superfície dos esmaltes, facilitando a análise do comportamento líquido iónico sobre os esmaltes. Os valores utilizados foram calculados (pelo software) através do método dos mínimos quadrados, por apresentarem um valor mais próximo da rugosidade real, ao conjunto de valores obtidos para os picos mais altos e dos vales (pontos mais baixos) que constituem as superfícies das amostras. Finalmente, as análises de ICP-AES foram realizadas às soluções de limpeza, após a remoção do líquido iónico da superfície dos esmaltes e dos ensaios de dissolução das crostas artificiais, de modo a quantificar a quantidade de cálcio dissolvido e se mais algum ião dos esmaltes foi removido.



## 4. Apresentação e discussão de resultados

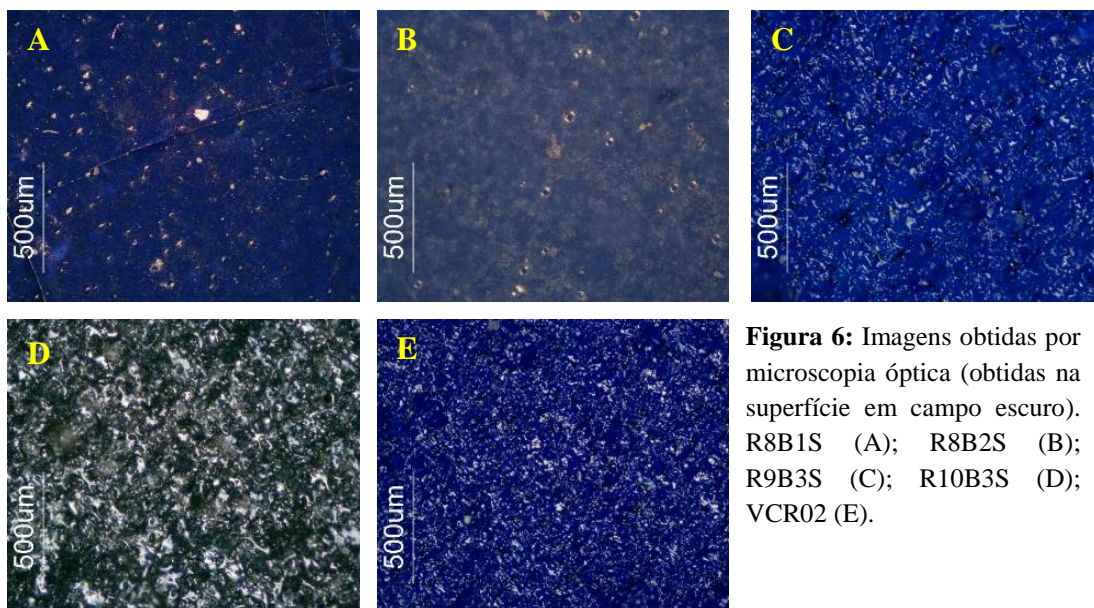
### 4.1 Caracterização dos esmaltes: composição, cor e estrutura química

A tabela em baixo apresenta a composição das matérias-primas em óxidos (m/m%) dos esmaltes utilizados juntamente com a composição obtida por PIXE (a azul), do pó após ir ao forno, de modo a comparar possíveis alterações entre as duas fases. As diferenças observadas estão directamente relacionadas com a manufactura, nomeadamente com a interacção iónica existente entre o esmalte e o cadinho assim como a possível evaporação de alguns elementos dentro do forno [22][23].

**Tabela 1:** Composição das matérias primas em óxidos (m/m%) e quantificação obtida por PIXE (azul) dos esmaltes em estudo.

	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	CuO	Cl	PbO
R8B1S	34,3	3,7	-	-	17,9	-	-	-	0,2	1,5	-	4,2	38,2
	40,3	4,9		-	11,9	-	-	-	2,5	1,6	-	<0,08	38,9
R8B22	34,1	2,2	-	-	17,2	5,1	3,7	-	0,2	1,6	-	-	35,8
	38,4	2,8			13,0	nd	4,2	-	3,4	1,7	-	-	36,5
R8B3S	71,2	4,3	-	-	17,3	1,3	-	-	0,2	1,5	-	4,1	-
	79,4	4,8			12,6	nd	-	-	1,1	1,5	-	0,59	-
R10B3S	59,4	3,8	-	-	14,6	1,1	-	-	0,1	1,1	16,3	3,7	-
	68,0	3,6			11,4	nd	-	-	0,98	1,2	14,3	0,49	-
VCR02	63,3	9,4	1,6	5,5	12,1	-	-	0,5	0,8	2,1	-	-	4,7

As amostras começaram por ser estudadas através de técnicas de microscopia óptica (MO e SEM), nomeadamente as superfícies e cortes transversais (Imagens de corte transversal, MO e SEM em anexo VII). Observou-se, após cozedura, que os esmaltes apresentavam uma espessura fina (30-100µm), com uma interface muito definida e com superfícies de rugosidade variável. Na figura 6 apresentam-se as imagens obtidas por MO em campo escuro, evidenciando as diferenças observadas. Através da técnica de perfilometria 3D obteve-se a seguinte sequência de rugosidade (em µm) por ordem crescente: R8B1S<R8B2S<R10B3S<R8B3S<VCR02.

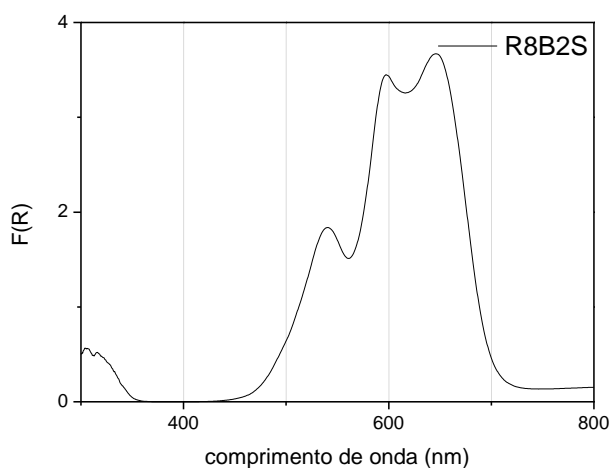


**Figura 6:** Imagens obtidas por microscopia óptica (obtidas na superfície em campo escuro). R8B1S (A); R8B2S (B); R9B3S (C); R10B3S (D); VCR02 (E).

**Tabela 2.** Valores de rugosidade ( $\mu\text{m}$ ) obtidos nas superfícies das amostras de esmalte (resultados completos de perfilometria 3D encontram-se no anexo XVII )

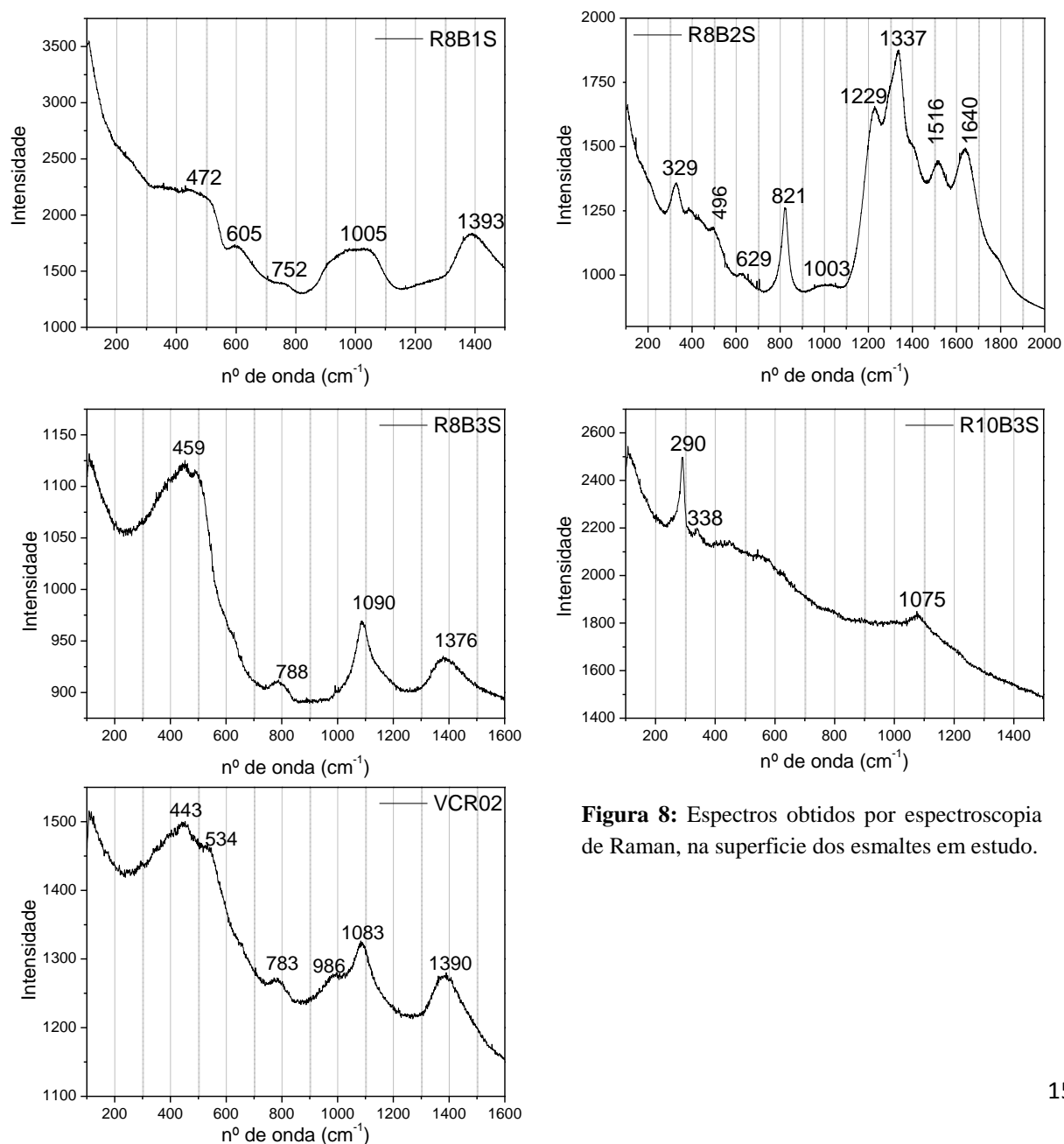
Amostra	Valor de rugosidade RMS ( $\mu\text{m}$ )
R8B1S	1,59
R8B2S	4,65
R8B3S	12,75
R10B3S	6,65
VCR02	13,25

Observando os espectros obtidos por FORS-UV-Vis é possível observar em todos os esmaltes o aparecimento das três bandas características relativas aos íons  $\text{Co}^{2+}$  localizadas a 540 nm, 590 nm e 640 nm, podendo, no entanto, ocorrer pequenos desvios [24]. Entre todos os esmaltes obteve-se uma média da banda tripla de 539, 596 e 643 nm. Não foi possível obter espectro para o esmalte R10B3S uma vez que este apresenta uma cor muito escura. Na figura 7 apresenta-se um espectro representativo, obtido a partir do esmalte R8B2S (Ver anexo VIII).



**Figura 7:** Espectro, representativo de todas as amostras, obtido por FORS-UV-Vis na superfície do esmalte R8B2S.

Ao aplicar a espectroscopia de Raman é possível identificar a estrutura da rede silicatada ( $\text{SiO}_2$ ) de cada esmalte, diferenciando composições ricas em chumbo ou em elementos alcalinos e/ou alcalino terrosos. A estrutura do vidro/esmalte é composta por uma rede tridimensional e covalente de tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , unidos entre si por pontes de íons de oxigênio - *bridging oxygens* (BO). Nestes casos, os espectros de  $\mu$ -Raman apresentam duas bandas principais a  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ , correspondentes às vibrações de flexão e distensão, respectivamente. A adição de modificadores de rede ou de quantidades elevadas de chumbo resultam na quebra destas ligações tetraédricas, e na formação de novas - *nonbridging oxygens* (NBO's) – caracterizadas por desvios significativos nas vibrações de distensão e flexão [25–28]. Consoante o número de NBO's formados, há o aparecimento de desvios nas bandas de flexão e distensão localizadas entre  $300\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$  e  $900\text{--}1250 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Na figura 8 apresentam-se os espectros obtidos por espectroscopia de Raman na superfície dos esmaltes estudados.



**Figura 8:** Espectros obtidos por espectroscopia de Raman, na superfície dos esmaltes em estudo.

Habitualmente a sílica apresenta-se como formador de rede, no entanto quando a concentração de chumbo atinge valores correspondidos entre 35-40%, este cria ligações poliméricas com unidades de  $\text{SiO}_4$ , substituindo-as como formador de rede [29]. Uma maior quantidade de chumbo na composição induz um desvio na zona de distensão, para números de onda menores. São exemplos os esmaltes R8B1S e R8B2S, com percentagens de chumbo superiores as 35%, que apresentam picos de menor comprimento de onda a  $1005$  e  $1004\text{ cm}^{-1}$ , comparativamente com os restantes esmaltes ( $1090$ ,  $1075$  e  $1083\text{ cm}^{-1}$ ). Os picos situados entre  $1337$  e  $1393\text{ cm}^{-1}$  (R8B1S, R8B2S, R8B3S e VCR02) assim como  $1518$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$  (R8B2S) podem ser indicativos de matéria orgânica e poderão estar relacionados com o óleo de lavanda utilizado como ligante aquando a pintura dos esmaltes e/ou ao manuseamento das amostras. Apesar dos compostos orgânicos se decomporem a temperaturas elevadas, poderá existir uma interação entre o esmalte e o ligante que evite que este desapareça completamente. Os picos encontrados, caso correspondam ao óleo, estão associados às ligações de flexão e distensão do  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  e  $\text{C}=\text{C}$  respectivamente [30]. A presença destas vibrações é também visível nos espectros obtidos por FTIR-ATR na superfície dos esmaltes R8B1S e R8B2S (Ver anexo IX).

Os iões de cobalto  $\text{Co}^{2+}$ , utilizados para obter a cor azul, quando totalmente dissolvidos na matriz vítrea não são detectados por espectroscopia de Raman. No entanto acima do limite de solubilidade ocorre a precipitação do seu correspondente, silicato ou aluminato de cobalto, caracterizado pelo aparecimento de um pico intenso, que se localiza entre  $810$  e  $825\text{ cm}^{-1}$  [31,32]. Este fenómeno pode ser observado no espectro obtido na superfície do esmalte R8B2S, pela presença do pico intenso a  $821\text{ cm}^{-1}$ . No caso do esmalte R10B3S, o cobre sobrepõe-se ao cobalto levando à identificação dos picos característicos deste óxido, a  $290$  e  $338\text{ cm}^{-1}$  [33].

**Tabela 3:** Resumos dos picos obtidos para as ligações de Si-O, nos esmaltes em estudo, e respectivas atribuições ( $\text{cm}^{-1}$ ).

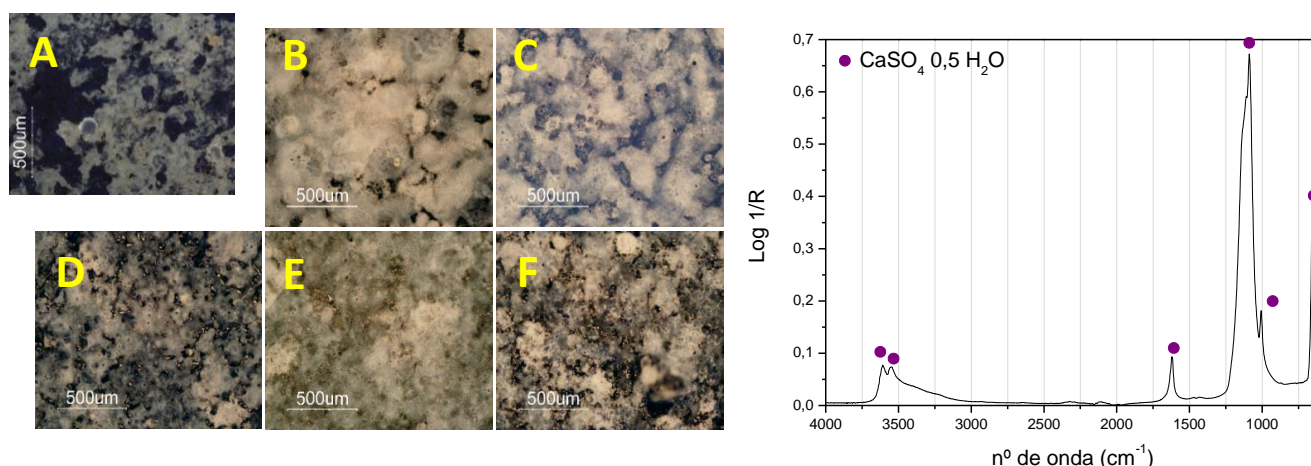
Atribuições	R8B1S	R8B2S	R8B3S	R10B3S	VCR02
$\delta\text{ Si-O}$	472 ;605	329; 496; 629	459		443;534
$\nu\text{ Si-O}$	752; 1005	1229	788; 1090	1075	783; 986; 1083
$\text{Co}_2\text{SiO}_4$	-	821	-	-	-
$\delta\text{ CH}_3/\text{CH}_2^*$	1393	1337	1376	-	1390
$\nu\text{ C}=\text{C}^*$	-	1516; 1640	-	-	-
$\text{CuO}$	-	-	-	290, 338	-

\*ligações correspondentes à hipótese colocada.

## 4.2 Deposição artificial e ensaios de dissolução das crostas modelo

Tal como foi referido anteriormente, foi realizada uma deposição artificial de crostas de sulfato de cálcio na superfície das amostras pintadas com esmalte azul (amostras pintadas F a H). Este procedimento teve como objectivo obter modelos das crostas de corrosão encontradas no rondel em estudo, e assim proceder a um primeiro teste de limpeza com o liquido iónico. No entanto é essencial ter em consideração que as crostas recriadas provavelmente não irão apresentar o mesmo tipo de ligação com o vidro comparativamente com aquelas formadas através de um processo de corrosão através do contacto prolongado com água.

Em resumo, foi feita uma deposição das soluções de cloreto de cálcio e sulfato de potássio com aerógrafo, e posterior limpeza da superfície com etanol. Após secagem da superfície observou-se a formação de uma camada de crostas brancas, opacas bem aderidas ao esmalte, como se pode verificar pelas imagens da figura 9, sendo que a imagem A se refere às crostas brancas do caso de estudo e, as restantes cinco àquelas obtidas artificialmente nos diferentes esmaltes. Através da técnica analítica de FTIR-ATR procedeu-se à identificação das crostas modelo, obtidas artificialmente, e foi possível identificar o sulfato de cálcio hemi-hidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) como composto obtido. Este diferencia-se do di-hidratado (presente no caso de estudo), por desvios nas bandas referentes à água de hidratação compreendidas entre  $3800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  e  $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  [18,19].



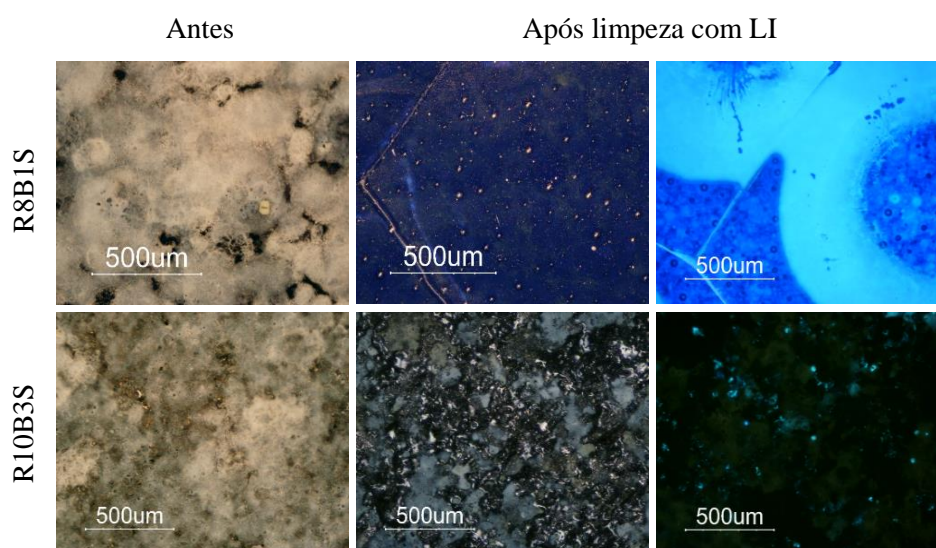
**Figura 9:** Crostas de corrosão do caso de estudo (A), crostas de corrosão R8B1S (B), R8B2S (C), R8B3S (D), R10B3S (E), VCR02 (F). Espectro de infravermelho, representativo, obtido por FTIR-ATR, nas crostas modelo criadas artificialmente.

Foi realizado um primeiro teste de limpeza através da aplicação do liquido iónico  $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{ANS}]$ , durante um período de duas horas, sobre as amostras com deposição artificial de sulfato de cálcio (amostras pintadas F a H). Estes ensaios tiveram como objectivo aferir a



viabilidade do LI como material de limpeza, sobre as diferentes superfícies, avaliando simultaneamente a sua interação com a superfície do esmalte, subjacente às crostas. Os resultados relativos aos testes de dissolução dos sais de cálcio foram obtidos por microscopia óptica e ICP-AES, de modo a observar as alterações e quantificar a quantidade de cálcio dissolvido pelo LI em cada amostra. A avaliação do efeito provocado pelo LI nos esmaltes foi realizada através de microscopia (SEM), espectroscopia de Raman e de UV-Vis (FORS).

Os resultados obtidos numa primeira fase confirmaram a eficiência do LI [P<sub>6,6,6,14</sub>][ANS] em dissolver as crostas artificiais nos diferentes esmaltes. Na figura 10 apresentam-se imagens representativas, obtidas por microscopia óptica, de dois dos esmaltes em estudo sendo que um apresenta uma superfície mais uniforme (R8B1S) e o segundo uma superfície mais rugosa (R10B3S). De acordo com os resultados obtidos foi possível verificar, após limpeza, que apenas nos esmaltes de superfície mais regular as crostas foram removidas quase na totalidade. Foi ainda possível constatar através de imagens de luz UV que em alguns casos, devido a fissuras e à porosidade do esmalte, houve retenção do LI nomeadamente no espaço entre o vidro base e o esmalte (resultados completos em anexo X).



**Figura 10:** Resultados, representativos, obtidos após dissolução das crostas artificiais nas amostras R8B1S e R10B3S, obtidas através de microscopia óptica, em campo escuro e luz UV.

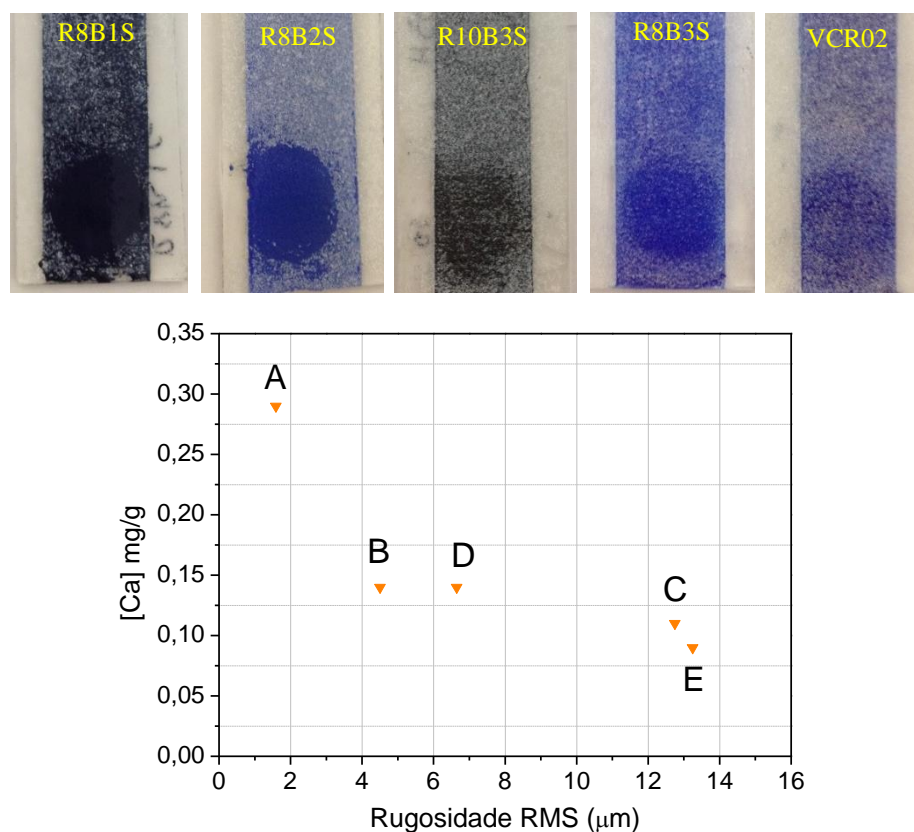
A experiência foi repetida sobre as amostras de superfície mais irregular (R8B3S, R10B3S e VCR02) aumentando o período de actuação do LI de duas para três horas de modo a perceber se seria possível remover uma maior quantidade de sais de cálcio. No entanto os resultados obtidos foram muito semelhantes aos do ensaio anterior. Após ensaios de dissolução foram preparadas amostras para testes de ICP-AES por forma a quantificar a dissolução dos sais de cálcio, consoante o esmalte. Esta análise identificou a quantidade de cálcio detectado em 0,029

g de líquido iónico, dissolvido em cerca de 5 ml de etanol (Ver Anexo XI). Na tabela 4 apresentam-se os resultados para a quantidade de cálcio detectado em 0,029 g de líquido iónico.

**Tabela 4:** Concentração de cálcio detectado por 0,029 g de líquido iónico (mg/g).

Amostra	Ca (mg/g)
<b>R8B1S</b>	$0,29 \pm 0,04$
<b>R8B2S</b>	$0,14 \pm 0,03$
<b>R8B3S</b>	$0,11 \pm 0,06$
<b>R10B3S</b>	$0,14 \pm 0,04$
<b>VCR02</b>	$0,09 \pm 0,002$

Numa primeira análise dos resultados obtidos é possível confirmar que à medida que aumenta a rugosidade da amostra a quantidade de cálcio dissolvido e detectado diminui (Ver tabela 4 e figura 11). Isto deve-se ao facto do sulfato de cálcio criado artificialmente se depositar nos vales que constituem a amostra impossibilitando a sua completa remoção com cotonete embebido em etanol. A sequência de dissolução, da maior para a menor quantidade de cálcio foi R8B1S > R8B2S > R10B3S > R8B3S > VCR02.



**Figura 11:** Fotografias das amostras após ensaios de dissolução por ordem decrescente de quantidade de cálcio dissolvido (mg/g). Gráfico de relação entre quantidade de cálcio dissolvido e rugosidade da amostra.

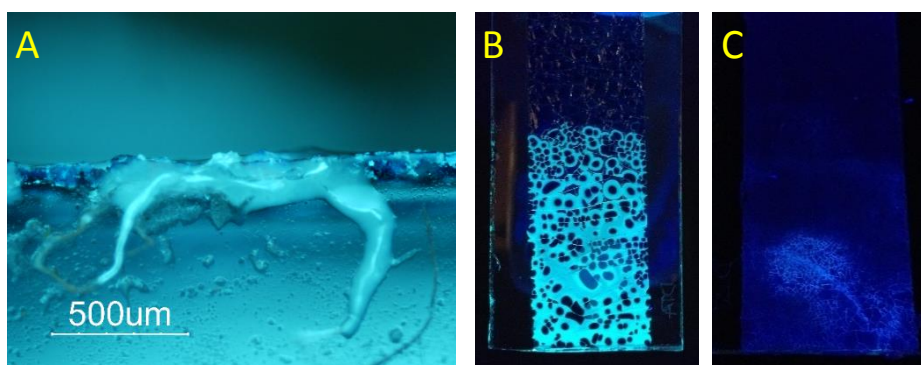
### 4.3 Avaliação da interacção do líquido iónico com o esmalte

De modo a aferir a viabilidade do LI para ser utilizado como material de limpeza de crostas de corrosão sobre esmaltes, é necessário verificar primeiramente se este provoca algum tipo de alteração não só na superfície, mas também na estrutura intrínseca de cada um dos esmaltes. Por este motivo uma gota de do LI [P<sub>6,6,6,14</sub>][ANS] foi aplicada sobre a superfície dos esmaltes, sendo posteriormente limpa com um cotonete embebido em etanol. Os resultados foram analisados através de várias técnicas – microscopia óptica, SEM, colorimetria, Raman e FORS-UV-Vis. Observou-se, de uma forma



**Figura 12:** Amostra R10B3S, evidenciando a zona de contacto com o LI.

geral, que o contacto prolongado com o líquido iónico provoca alterações morfológicas na superfície dos esmaltes. Em todas as amostras ocorreu o escurecimento da zona de contacto do LI com a superfície, evidenciando o local onde foi aplicado, sendo mais perceptível no esmalte R10B3S (ver figura 12). Foi possível constatar na superfície do esmalte R8B2S a presença de pontos verde escuros, indicando a presença do líquido iónico, e no R10B3S é possível verificar uma alteração de cor, de um verde escuro relativamente brilhante para baço (Ver anexo XIII). Um dos principais problemas encontrados em todas as amostras, também evidente após os ensaios de dissolução, foi a retenção do líquido iónico não só no próprio esmalte, mas também no espaço entre o vidro-esmalte, particularmente nas amostras R8B1S e R8B2S (ver figura 13, imagem B e C). Isto deve-se ao facto destes dois esmaltes se apresentarem, comparativamente com os restantes, muito fissurados. Através da imagem de microscopia óptica de corte transversal (esmalte R8B3S, figura 13 A), com uma gota de líquido iónico é possível verificar que o líquido iónico penetra pelas fissuras do esmalte e do próprio vidro subjacente.



**Figura 13:** Imagem de corte transversal da amostra R8B3S, com líquido iónico, obtida a partir de microscopia óptica (A). Fotografias sob luz UV das amostras de esmalte R8B1S (B) e R8B2S (C), verso.



As diferenças absolutas nas coordenadas de cor entre as amostras padrão e de teste foram conseguidas através da aplicação dos cálculos de  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  e  $\Delta E^*$  (Ver anexo V – Condições de análise). Na tabela 5 apresentam-se os resultados obtidos para a análise de colorimetria e respectivos cálculos.

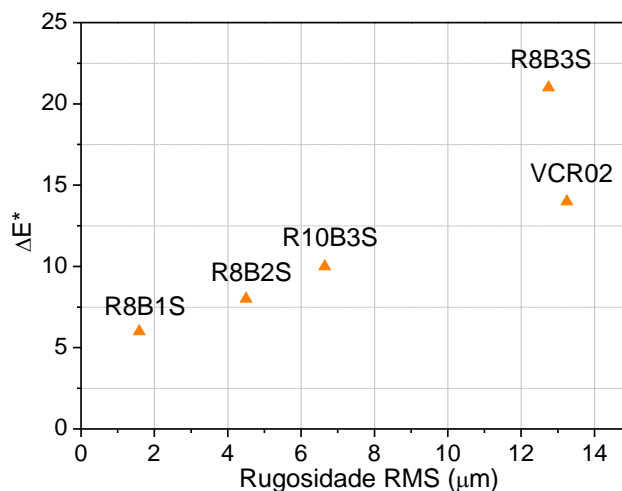
**Tabela 5:** Valores obtidos por colorimetria para as amostras de esmalte antes e após aplicação do líquido iónico e respectivos cálculos de  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$ ,  $\Delta L^*$  e  $\Delta E^*$ .

	Amostras padrão			Após LI			Cálculo $\Delta E^*$			
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta L^*$	$\Delta E^*$
<b>R8B1S</b>	$14 \pm 2$	$4 \pm 1$	$-28 \pm 2$	$16 \pm 2$	$3 \pm 2$	$-23 \pm 1$	-1	5	-2	6
<b>R8B2S</b>	$35 \pm 2$	$10 \pm 4$	$-50 \pm 7$	$36 \pm 2$	$12 \pm 3$	$-49 \pm 3$	2	1	1	8
<b>R8B3S</b>	$29 \pm 2$	$24 \pm 2$	$-69 \pm 4$	$36 \pm 4$	$19 \pm 1$	$-50 \pm 5$	-5	19	7	21
<b>R10B3S</b>	$36 \pm 1$	$-1 \pm 0,1$	$-1 \pm 1$	$26 \pm 1$	$-1 \pm 0,1$	$-2 \pm 1$	0	-1	-10	10
<b>VCR02</b>	$32 \pm 3$	$21 \pm 3$	$-66 \pm 4$	$33 \pm 3$	$23 \pm 5$	$-52 \pm 2$	2	14	1	14
$\Delta L^*, \Delta a^*, \Delta b^* = \text{valor amostra} - \text{valor amostra padrão}$							$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$			

Após observação dos valores obtidos conclui-se que houve, de facto, uma alteração significativa de cor em alguns dos esmaltes particularmente nos valores de  $b^*$  (Ver valores  $\Delta b^*$  tabela 5). Todos os esmaltes, à excepção do R10B3S (verde escuro) apresentaram valores de  $\Delta L^*$  e  $\Delta b^*$  superiores a 0, o que indica que o contacto com o LI levou à perda da intensa cor azul, característica do cobalto, assim como um aumento da luminosidade em cada esmalte após contacto o líquido iónico. Os valores negativos de  $\Delta a^*$  sugerem que amostra se encontra mais esverdeada o que poderá ser indicativo líquido iónico retido no esmalte, uma vez que este apresenta uma cor verde escura. O esmalte R10B3S foi aquele que apresentou a zona de contacto com o LI mais escurecida e, portanto, resultou na descida significativa dos valores de  $L^*$  ( $\Delta L^* = -10$ ). Em síntese, e de acordo com os valores calculados para  $\Delta E^*$  todos os esmaltes sofreram alterações de cor, sendo que o mais alterado foi o R8B3S. A sequência de alterações, da maior para a menor, foi  $R8B3S > VCR02 > R10B3S > R8B2S > R8B1S$ .

Esta alteração ( $\Delta E^*$ ) está directamente relacionada com a rugosidade dos esmaltes, ou seja, as amostras mais rugosas (R8B3S, R10B3S e VCR02) apresentam valor de  $\Delta E^*$  superior comparativamente com aquelas com uma rugosidade inferior (R8B1S e R8B2S). Isto deve-se

ao facto do liquido iónico penetrar preferencialmente pelos vales que constituem a amostra, dificultando a sua remoção e consequentemente provocando alterações na cor do esmalte (ver figura 14).



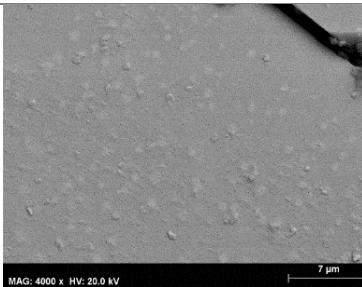
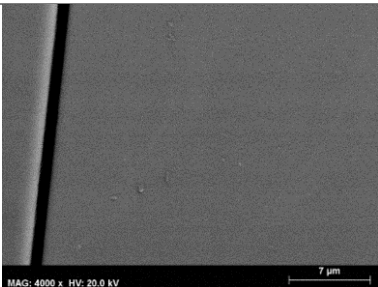

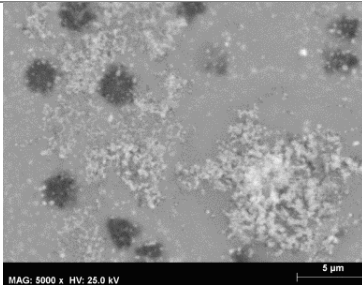
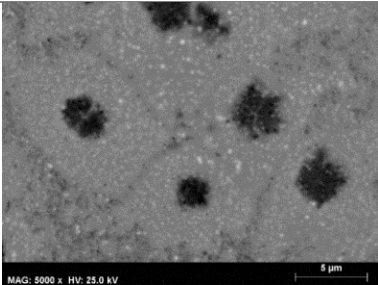
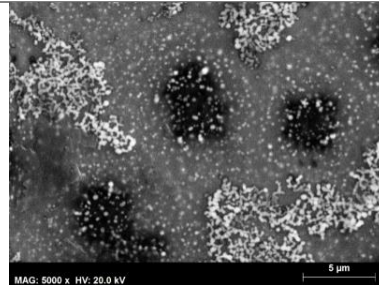
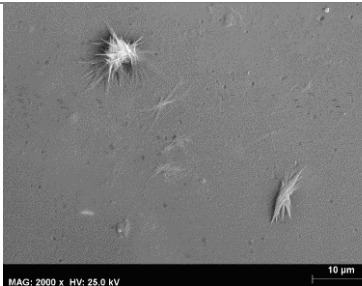
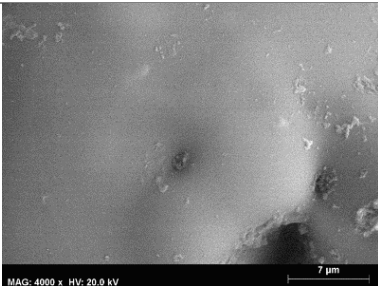
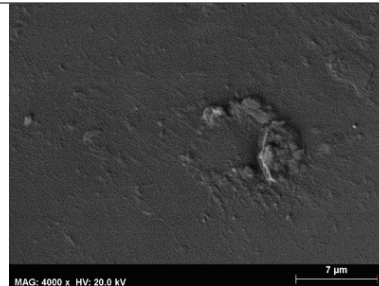
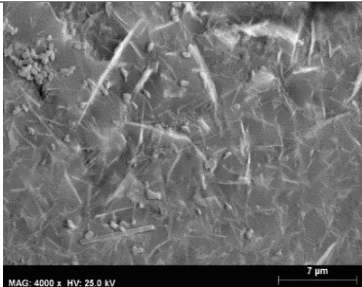
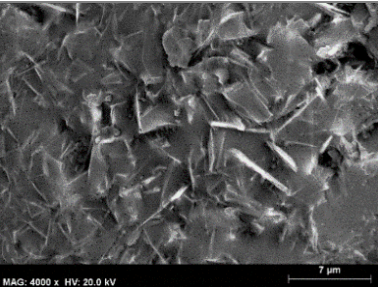
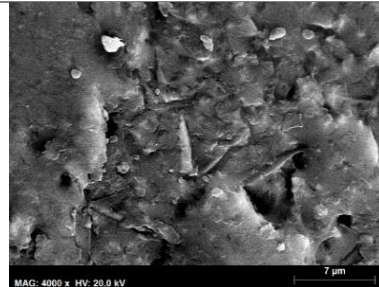
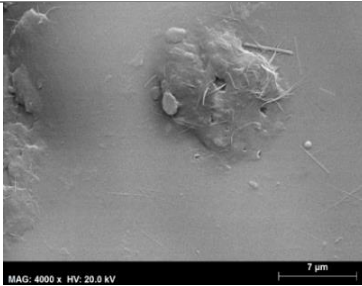
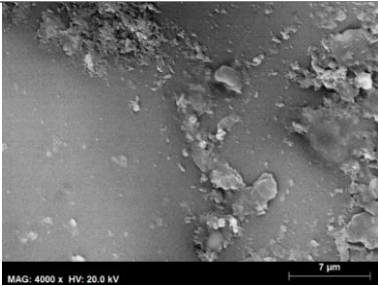
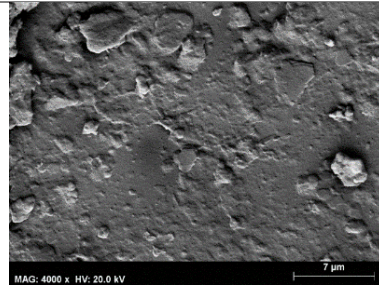
**Figura 14:** Gráfico comparativo entre os valores médios de  $\Delta E^*$  calculados para cada esmalte e as rugosidades obtidas.

Os resultados obtidos por SEM permitiram observar alterações nas superfícies a uma escala superior, sendo ainda possível comparar resultados obtidos nos esmaltes após dissolução das crostas artificiais e após contacto directo com o liquido iónico. Na tabela 6 apresenta-se o resumo das imagens obtidas por SEM em ampliações compreendidas entre 2000 e 4000x. Podem ainda ser consultados os espectros de SEM-EDS obtidos nas partículas encontradas nas superfícies dos esmaltes, no Anexo XIV. As alterações encontradas, por esmalte, vão ser discutidas em baixo.

- **R8B1S:** amostra padrão composta por uma superfície lisa e homogénea com pontos salientes de pequena dimensão e de cor ligeiramente mais clara. Após ensaios de dissolução das crostas artificiais a superfície permanece homogénea e lisa com desaparecimento das saliências. A interacção directa com o liquido iónico provocou escurecimento da superfície.
- **R8B2S:** amostra padrão composta por uma superfície heterógena com pontos negros e aglomerados brancos. Após interacção com liquido iónico surgem aureolas cinzentas em volta dos pontos negros, mais perceptíveis após a dissolução das crostas artificiais.
- **R8B3S:** amostra padrão composta por superfície homogénea com aglomerados formados por partículas de agulhas brancas. Após contacto com liquido iónico, superfície ganha alguma rugosidade.
- **R10B3S:** amostra padrão composta por superfície muito heterogénea com agulhas brancas e partículas redondas. Após interacção com liquido iónico a superfície parece ter ganho alguma tridimensionalidade e rugosidade.

- VCR02: amostra padrão pouco homogênea, mas com matriz lisa e algumas saliências arredondadas. Após interacção com liquido iónico, em ambas as fases, há uma evolução para uma superfície muito heterogênea e irregular.

**Tabela 6:** Imagens SEM (BSE) de superfície das amostras padrão, após ensaios de dissolução e após contacto directo com liquido iónico.

	t0	t0 + CaSO <sub>4</sub> + Limpeza	t0 + LI x 21 dias
<b>R8B1S</b>			
<b>R8B2S</b>			
<b>R8B3S</b>			
<b>R10B3S</b>			
<b>VCR02</b>			

Após remoção do líquido iónico da superfície das amostras, reservaram-se as soluções de limpeza (0,029g de LI em 5 ml de etanol) para posterior análise de ICP-AES (Ver anexo XII). Esta teve como objectivo averiguar se o efeito quelante do líquido iónico se estende para os iões presentes na composição dos esmaltes. Na tabela 7 apresentam-se os resultados obtidos, em miligramas, da quantidade de cada elemento detectado por 0,029 g de líquido iónico.

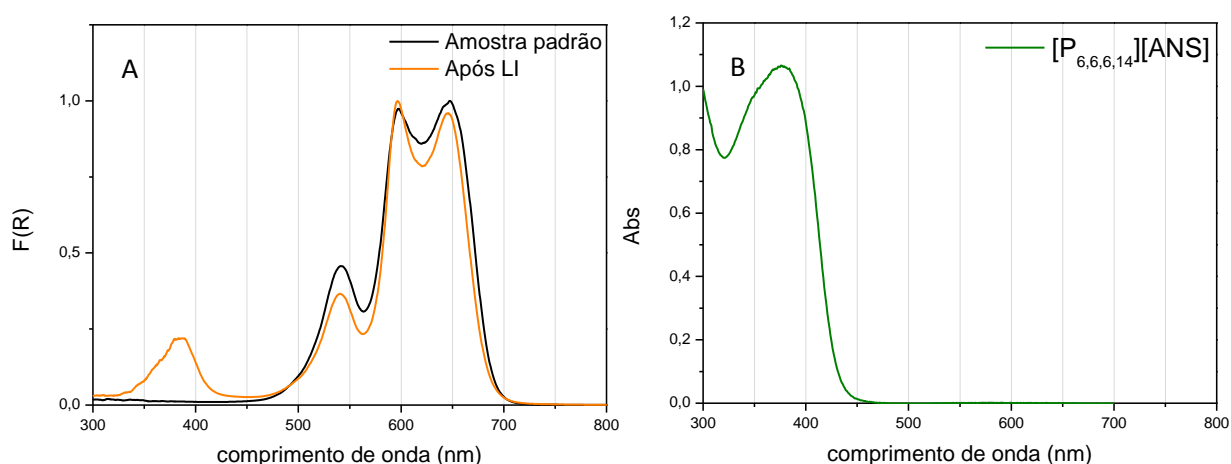
**Tabela 7:** Concentração dos elementos constituintes dos esmaltes detectados por 0,029 g de líquido iónico (mg/g).

Elementos (mg/g)	R8B1S	R8B2S	R8B3S	R10B3S	VCR02
<b>Si</b>	0,01 ± 0,003	0,001 ± 0,001	-	-	-
<b>Na</b>	0,01 ± 0,001	0,01 ± 0,001	0,01 ± 0,004	0,01 ± 0,005	0,01 ± 0,002
<b>K</b>	0,02 ± 0,005	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,004	0,01 ± 0,005	0,01 ± 0,002
<b>B</b>	0,01	-	-	-	-
<b>Al</b>	0,003 ± 0,0003	0,005 ± 0,002	0,002 ± 0,001		0,01 ± 0,003
<b>As</b>	0,01 ± 0,004	-	-	-	-
<b>Cu</b>	-	-	-	0,1 ± 0,1	-
<b>Pb</b>	0,13 ± 0,04	0,02 ± 0	-	-	-
<b>Ca</b>	0,02 ± 0,005	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,002	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01

Os resultados obtidos por análise de ICP-AES revelaram que o contacto do líquido iónico, por um período prolongado, provoca uma extracção pouco significativa dos iões constituintes da composição dos esmaltes, ocorrendo exclusivamente a partir da interacção iónica entre o LI e a superfície. Verifica-se que apenas no caso dos esmaltes plúmbicos (R8B1S e R8B2S), há extração, ainda que pouco significativa, da rede formadora (iões chumbo e silício) que neste caso é composta por cadeias poliméricas de chumbo, as quais estão ligadas unidades de SiO<sub>4</sub>. Ocorre também a extracção dos iões alcalinos e alcalino-terrosos, sendo ligeiramente superior a quantidade de iões de cálcio removidos. Em relação aos iões de metais de transição responsáveis pela cor nos esmaltes, verificou-se que apenas ocorre a remoção de iões de cobre no R10B3S, não tendo sido detectados iões de cobalto nas soluções de limpeza para nenhum dos esmaltes.

Após os ensaios de dissolução e de interacção do líquido iónico sobre a superfície dos esmaltes, repetiram-se as análises de espectroscopia de Raman e UV-Vis de modo a perceber alguma alteração na estrutura. Observou-se, nas duas técnicas, através da sobreposição dos espectros antes e depois da aplicação do líquido iónico, a ausência de variações e desvios significativos dos picos correspondentes às ligações de silício-oxigénio bem como no tripleto correspondente aos iões de cobalto (Ver anexo XV – Espectros obtidos por FORS-UV-Vis; Anexo XVI –

Espectros Raman). Verificou-se após analisar os resultados obtidos, para todos os esmaltes, que em alguns casos ocorreu o aparecimento de uma banda de absorção situada entre 370 e 400 nm. Na figura 15 apresenta-se um espectro, representativo, obtido antes e depois da aplicação do líquido iónico na superfície do esmalte R8B1S, assim como um espectro de absorção do líquido iónico utilizado  $[P_{6,6,6,14}][ANS]$ . Comparando os dois espectros conclui-se que o aparecimento do novo pico entre 370 e 400 nm, corresponde ao valor de absorção do líquido iónico ( $\lambda=376$  nm). Esta análise vem complementar as imagens obtidas por microscopia em luz UV, onde é possível verificar que o líquido iónico ficou retido no esmalte.



**Figura 15:** Sobreposição de espectros, representativos, obtidos antes e depois da aplicação do líquido iónico na superfície do esmalte R8B1S (A). Espectro de absorção do líquido iónico  $[P_{6,6,6,14}][ANS]$  ( $\lambda=376$  nm) (B) [13].



## 4. Conclusões

---

A degradação por crostas de corrosão de sais de cálcio constitui um dos factores de risco mais elevados para a integridade dos esmaltes. Isto porque, devido à fina camada que os constitui, resulta no destacamento, perda irreversível de material e valor artístico do vitral sendo, portanto, recomendada a sua remoção.

Os procedimentos de limpeza aplicados devem ser suaves de modo a não provocar danos nos vidros e camadas de pintura, induzindo a novas alterações. Uma vez que as crostas formadas são na sua maioria constituídas por sais de cálcio, insolúveis nos solventes convencionais, é necessária uma alternativa – neste caso os líquidos iónicos.

Após ensaios de dissolução confirmou-se a eficiência do líquido iónico  $[P_{6,6,6,14}][ANS]$  na remoção de crostas de corrosão criadas artificialmente, em termos capacidade de dissolução dos sais de cálcio num curto espaço de tempo (2 horas). O líquido iónico provou ser de fácil remoção na superfície dos esmaltes, excepto naqueles com rugosidade superior (R8B3S, R10B3S e VCR02). Houve, no entanto, penetração do mesmo no interior dos esmaltes e na interface vidro-esmalte, tornando difícil a sua remoção total. Conclui-se também que a rugosidade da superfície de cada esmalte desempenha um factor essencial não só nos ensaios de dissolução, mas também nas alterações de cor observadas, ou seja, quanto maior a rugosidade do esmalte menor vai ser a quantidade de cálcio dissolvido e maior a alteração de cor.

Os testes de interacção directa do LI com os esmaltes mostraram que este provoca uma alteração significativa nas superfícies e que, também neste caso, o líquido iónico fica retido dificultando a sua remoção total final, sobretudo nas amostras de rugosidade superior. Adicionalmente, as análises de ICP-AES, realizadas nas soluções de limpeza, mostraram que o líquido iónico tem um efeito quelante pouco significativo nos elementos constituintes da composição dos esmaltes.

Em suma, apesar deste líquido iónico ser muito eficiente na dissolução de crostas de sulfato de cálcio criadas artificialmente, verificam-se algumas alterações a nível de superfície mais significativas nos testes de contacto prolongado (21 dias) do LI com os esmaltes. A remoção parcial de iões constituintes dos esmaltes e dificuldade de remoção final do  $[P_{6,6,6,14}][ANS]$  representam também um factor essencial a considerar aquando da escolha deste material para limpeza de vitrais com pintura a esmalte.

Por ser um líquido iónico promissor na dissolução de crostas compostas por sais de cálcio, seria interessante em trabalhos futuros testar a sua aplicação sob a forma de um gel. Esta possibilidade poderá permitir uma aplicação do líquido iónico mais controlada, evitando danos superficiais e a penetração do mesmo na interface vidro-esmalte.

## Referencias bibliograficas

- [1] Raguin V. The history of stained glass. London: Thames & Hudson Ltd; 2003.
- [2] Schalm O., Van der Linden V., Frederickx P., Luyten S., Van der Snickt G., Caen J., et al. Enamels in stained glass windows: Preparation, chemical composition, microstructure and causes of deterioration. *Spectrochim Acta - Part B At Spectrosc.* 2009;64:812–820.
- [3] Cañellas S., Domínguez C. Verrières dans l'architecture civile de Catalogne (XIV-XVI siècles): Actes du XXIV Colloque International du Corpus Vitrearum Zurich 2008. In: Lang PS, editor. *Les panneaux Vit. isolés*, Berne: Publications du Vitrocentre Romont; 2010, p. 45–54.
- [4] Caen J. The production of Stained Glass in the County of Flanders and the Duchy of Brabant from the XVth to the XVIIIth Centuries: Materials and Techniques. Antwerp University, 2009.
- [5] Van der Snickt G., Schalm O., Caen J., Janssens K., Schreiner M. Blue Enamel on Sixteenth - and Seventeenth-Century Window Glass: Deterioration, microstructure, composition and preparation. *Stud. Conserv.* 2006;51:212–222.
- [6] Tournié A., Ricciardi P., Colomban P. Glass corrosion mechanisms: A multiscale analysis. *Solid State Ionics* 2008;179:2142–2154.
- [7] Vilarigues M. Estudo do Efeito da Adição de Iões Metálicos na Corrosão de Vidros Potássicos. Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2008.
- [8] Murcia-Mascarós S., Foglia P., Santarelli M.L., Roldán C., Ibañez R., Muñoz A., et al. A new cleaning method for historic stained glass windows. *J. Cult. Herit.* 2008;9:73–80.
- [9] Redol P. O Mosteiro da Batalha e o Vitral em Portugal nos Séculos XV e XVI. 1ª Edição. Batalha: Câmara Municipal da Batalha; 2003.
- [10] Altavilla C., Ciliberto E., La Delfa S., Panarello S., Scandurra A. The cleaning of early glasses: Investigation about the reactivity of different chemical treatments on the surface of ancient glasses. *Appl. Phys. A Mater Sci. Process* 2008;92:251–255.
- [11] Römich H., Jägers E., Torge M., Müller W., Adam K. Cleaning: a Balancing Act. *Restaurierung und Konserv. Hist. Glas. A. Wolff*, Mainz: 2000, pp. 101–128. Versão inglesa disponível no site Corpus Vitrearum Medii Aevi.
- [12] Machado A, Redol P, Branco L. Ionic liquids for medieval stained glass cleaning: a new frontier. *ICOM-CC Lisbon 2011 Sixt Trienn Conf* 2011:1–9.
- [13] Delgado J.M., Raymundo A., Vilarigues M., Branco L.C, Laia C.A.T. Characterization of a novel intrinsic luminescent room-temperature ionic liquid based on  $[P_{6,6,6,14}][ANS]$ . *Chem. Eur. J.* 2015;21:726–732.



- [14] Freemantle M. An Introduction to Ionic Liquids. Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 2010.
- [15] Tao R., Tamas G., Xue L., Simon S.L., Quitevis E.L. Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids: The Effect of Aliphatic versus Aromatic Functionality. *J. Chem. Eng. Data* 2014;59:2717–2724.
- [16] Garrett E., Freitas I. Normas de inventário - Normas Gerais - Artes Plásticas e Artes Decorativas. 2<sup>a</sup> Edição. Instituto Português dos Meuseus; 2000.
- [17] Kurkjian C.R., Prindle W.R. Perspectives on the History of Glass Composition. *J. Am. Ceram. Soc.* 2005;81:795–813.
- [18] Prasad P., Chaitanya V.K., Prasad K.S., Rao D.N. Direct formation of the CaSO<sub>4</sub> phase in dehydration process of gypsum: In situ FTIR study. *Am. Mineral* 2005;90:672–678.
- [19] Derrick M.R., Stulik D., Landry J.M. Infrared Spectroscopy in Conservation Science, Scientific tools for Conservation. Los Angeles: The Getty Conservation Institute; 1999.
- [20] Dossie R. The Handmaid to the arts. London: J. Nourse; 1758.
- [21] Machado A., Vilarigues M.. Cobalt blue – reproduction and characterisation of blue enamel recipes from The Handmaid to the Arts by Robert Dossie. *Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part A* 2016;57:131–140.
- [22] Merchant I, Julian H, Crossley D., Cable M. Medieval Glass-making Technological: The Corrosive Nature of Glass. *Archaeol Sci 1995 Proceedings a Conf. Appl. Sci. Tech. to Study Archaeol. Liverpool July 19 1995*:31–37.
- [23] Velde B. Alumina and calcium contents of glass found in western and northern europe, first to ninth centuries. *Oxford J. Archaeol.* 1990;9:105–117.
- [24] Navarro J. El Vidrio, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid: 2003.
- [25] Colomban P., Etcheverry M.P., Asquier M., Bounichou M., Tournié A. Raman identification of ancient stained glasses and their degree of deterioration. *J. Raman. Spectrosc.* 2006;37:614–626.
- [26] Colomban P., Tournie A., Bellot-Gurlet L. Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: A tentative differentiation guide. *J. Raman. Spectrosc.* 2006;37:841–852.
- [27] Colomban P. Polymerization degree and Raman identification of ancient glasses used for jewelry, ceramic enamels and mosaics. *J. Non. Cryst. Solids* 2003;323:180–187.
- [28] Cesaratto A., Sichel P., Bersani D., Lottici P., Montenero A., Salvioli-Mariani E., et al. Characterization of archeological glasses by micro-Raman spectroscopy. *J. Raman. Spectrosc.* 2010;41:1682–1687.
- [29] Robinet L., Bouquillon A., Hartwig J. Correlations between Raman parameters and elemental composition in lead and lead alkali silicate glasses. *J. Raman Spectrosc.* 2008;39:618–626.
- [30] Vargas Jentsch P., Ciobota V. Raman spectroscopy as an analytical tool for analysis of vegetable and essential oils. *Flavour Fragr. J.* 2014;29:287–295.
- [31] Kirmizi B., Colomban P., Quette B. On-site analysis of Chinese cloisonné enamels from

- fifteenth to nineteenth centuries. *J. Raman Spectrosc.* 2010;41:780–790.
- [32] Caggiani MC, Colombari P, Valotteau C, Mangone A, Cambon P. Mobile Raman spectroscopy analysis of ancient enamelled glass masterpieces. *Anal. Methods* 2013;5.
- [33] Deng Y., Handoko A.D., Du Y., Xi S., Yeo B.S. *In Situ* Raman Spectroscopy of Copper and Copper Oxide Surfaces during Electrochemical Oxygen Evolution Reaction: Identification of Cu<sup>III</sup> Oxides as Catalytically Active Species. *ACS Catal.* 2016:2473–2481.
- [34] Berns RS. Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology. 3 Edição. Wiley-Interscience; 2000.
- [35] Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies - Tables and Charts. Third Ed. 2004.
- [36] Jonynaite D., Senvaitiene J., Beganskiene A., Kareiva A. Spectroscopic analysis of blue cobalt smalt pigment. *Vib. Spectrosc.* 2010;52:158–162.



**Figura I.1:** Em cima: fotografias luz reflectida anverso e reverso; Em baixo: fotografias luz transmitida anverso e reverso.



**Figura I.2:** Mapeamento dos pontos de análise  $\mu$ -EDXRF obtidos no anverso e reverso.

**Tabela I.1:** Determinação da composição (m/m %) dos vidros e esmalte azul do caso de estudo PNA 3599, obtida através de análise feita pela técnica de  $\mu$ -EDXRF dos óxidos e principais elementos químicos encontrados.

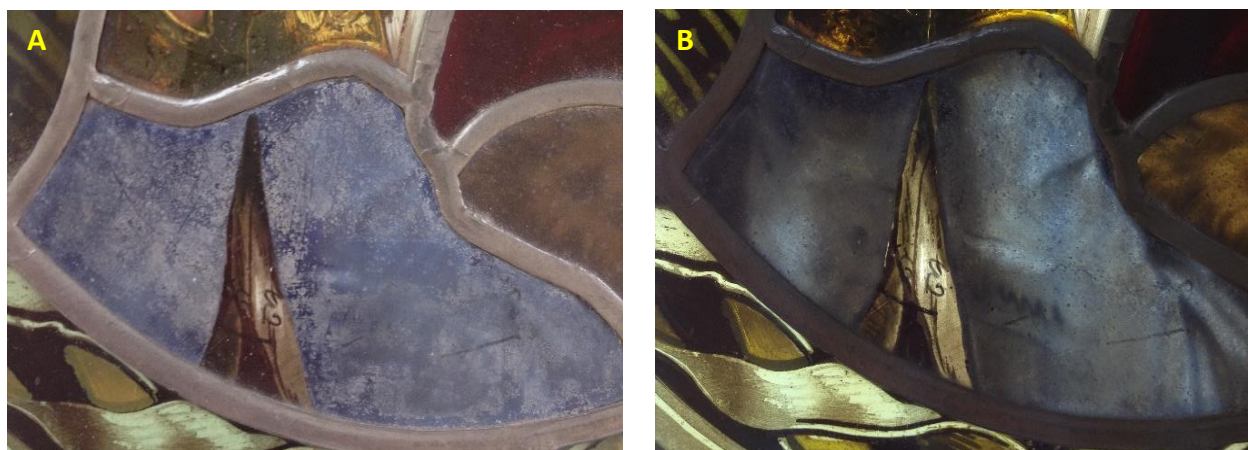
Óxidos	Vidro incolor	Vidro transparente	Vidro verde	Esmalte azul
<b>CaO</b>	12.60 $\pm$ 0.31	10.48 $\pm$ 0.06	5.96 $\pm$ 0.06	3.17 $\pm$ 0.04
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.27 $\pm$ 0.01	0.51 $\pm$ 0.02	0.35 $\pm$ 0.04	0.21 $\pm$ 0.01
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.44 $\pm$ 0.15	3 $\pm$ 0	5 $\pm$ 0	17.41 $\pm$ 1.62
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.4 $\pm$ 0.01	1.16 $\pm$ 0.02	3.36 $\pm$ 0.06	0.35 $\pm$ 0.02
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.04 $\pm$ 0.01	0.12 0.01	0.54 0.02	0.03 $\pm$ 0.004
<b>MnO</b>	1.34 $\pm$ 0.12	1.41 $\pm$ 0.01	4.38 $\pm$ 0.02	0.83 $\pm$ 0.02
<b>CuO</b>	-	0.2 $\pm$ 0	-	-
<b>CoO</b>	-	-	0.05 $\pm$ 0	1.47 $\pm$ 0.06
<b>Ag<sub>2</sub>O</b>	-	-	-	0.04 $\pm$ 0.01
<b>PbO</b>	0.15 $\pm$ 0.04	0.61 $\pm$ 0.01	0.14 $\pm$ 0.03	3.44 $\pm$ 0.06
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	0.05 $\pm$ 0	-	-
<b>NiO</b>	-	0.02 $\pm$ 0	-	0.04 $\pm$ 0.001
<b>ZnO</b>	0.01 $\pm$ 0	-	0.01 $\pm$ 0	0.46 $\pm$ 0.06
<b>As<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.01 $\pm$ 0	0.06 $\pm$ 0	0.08 0.01	-
<b>BaO</b>	0.09 $\pm$ 0.01	0.06 $\pm$ 0	0.59 $\pm$ 0.01	0.07 $\pm$ 0.01
<b>SrO</b>	0.02 $\pm$ 0	0.01 $\pm$ 0	0.03 $\pm$ 0	-
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	-	0.64 $\pm$ 0.01	1.03 $\pm$ 0.06	-
<b>SiO<sub>2</sub></b>	63.17 $\pm$ 1	72.09 $\pm$ 1	69.63 $\pm$ 0.58	43.45 $\pm$ 1.15
<b>SO<sub>3</sub></b>	0.81 $\pm$ 0.20	0.35 $\pm$ 0.03	0.55 $\pm$ 0.19	5.11 $\pm$ 0.17
<b>Cl</b>	0.14 $\pm$ 0.01	0.05 $\pm$ 0.01	-	0.78 $\pm$ 0.05
<b>Na<sub>2</sub>OMgO</b>	18.52 $\pm$ 1.46	8.44 $\pm$ 1.32	8.28 $\pm$ 0.65	23.13 $\pm$ 2.80



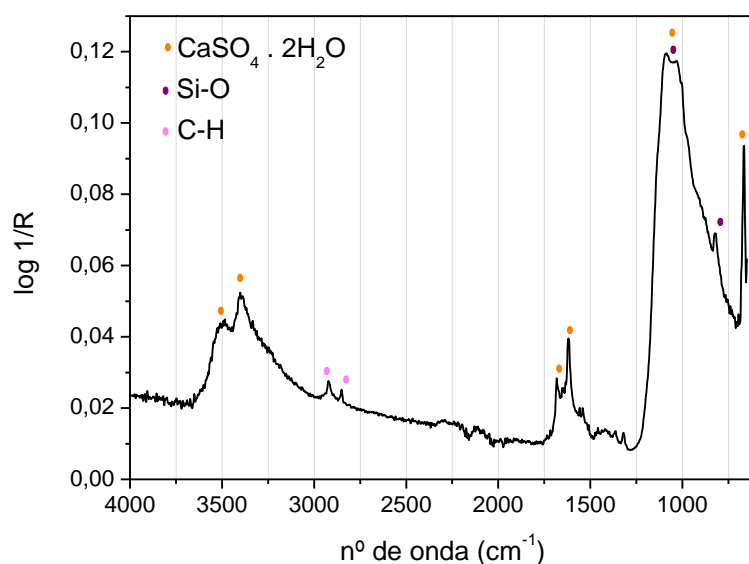
**Tabela I.2:** Erro associado dos padrões B e D, utilizados na determinação da composição dos vidros e esmalte do rondel PNA 3599 (m/m %).

Erro associado							
CMOG B				CMOG D			
Óxidos	Ref.	Med.	Erro	Ref.	Med.	Erro	
CaO	8,56	8,90	3,97	14,8	14,20	4,05	
K <sub>2</sub> O	1,00	1,01	1,00	11,3	11,05	2,21	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,36	4,50	3,21	5,30	5,10	3,77	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,34	0,36	5,88	0,52	0,49	5,77	
TiO <sub>2</sub>	0,089	0,09	6,74	0,38	0,35	7,89	
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,46	0,4	13,04	0,97	1,10	13,40	
MnO	0,25	0,26	4,00	0,55	0,54	1,82	
CuO	2,66	2,80	5,26	0,38	0,35	7,89	
CoO	0,046	0,05	8,70	0,023	0,021	8,70	
SnO <sub>2</sub>	0,04	0,04	0	0,10	0,09	2	
PbO	0,61	0,68	0	0,48	0,42	12,50	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,036	0,03	16,67	-	-	-	
NiO	0,099	0,10	1,01	-	-	-	
ZnO	0,19	0,21	10,53	0,10	0,09	8	
BaO	0,56	0,13	8,33	0,51	0,46	9,80	
SrO	0,10	0,019	0	0,057	0,05	3,51	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,82	<0,65	20,7	3,93	3,80	3,31	
SiO <sub>2</sub>	62,27	62,27	0	55,46	55	0,83	
Na <sub>2</sub> O/MgO	17 1,03	18,3	1,49	1,20 3,94	4,21	1,49	

$$\frac{\text{Valor medido} - \text{Valor referência}}{\text{Valor referência}} \times 100$$



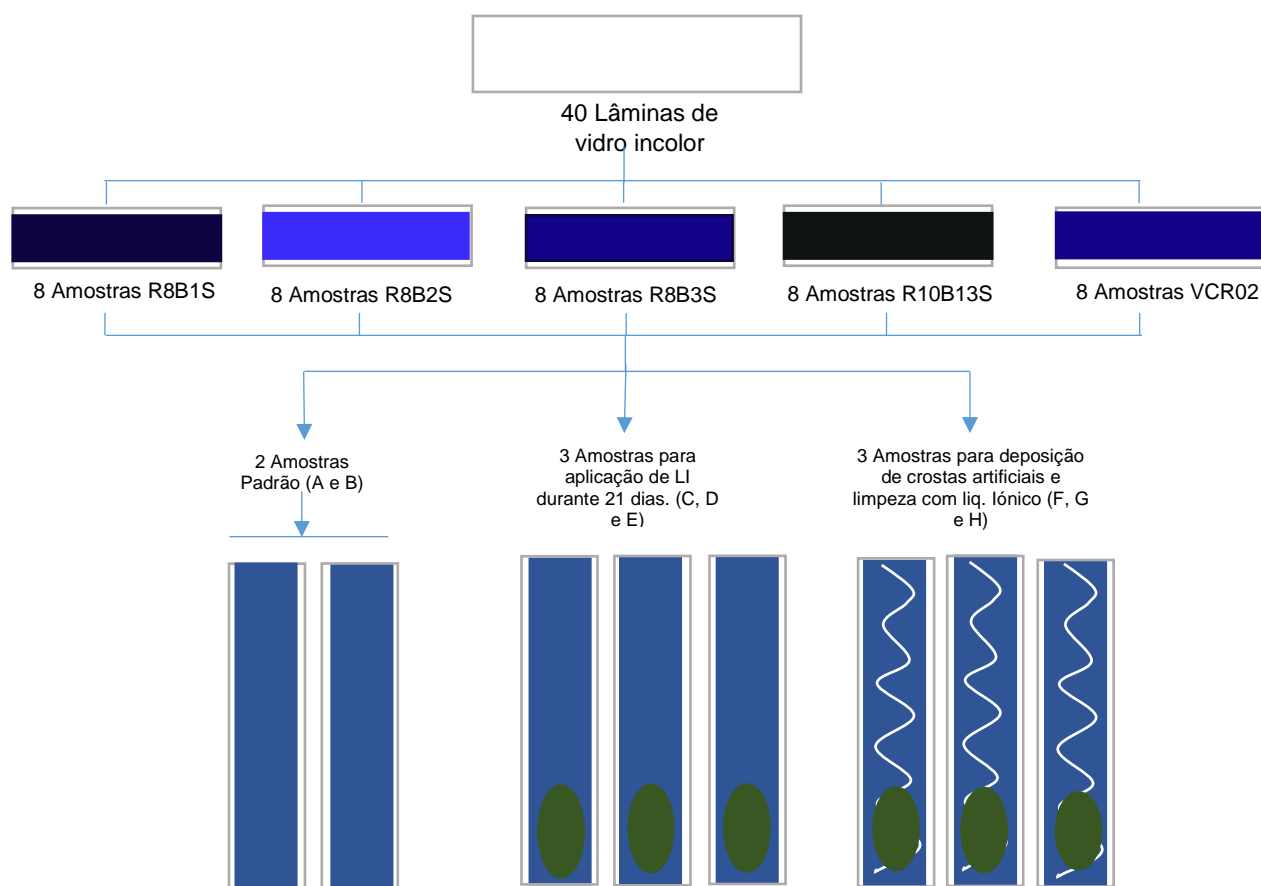
**Figura II.1:** Fragmento do rondel PNA 3599 pintado a azul de cobalto com presença de crostas de corrosão. Luz reflectida (A) e luz transmitida (B).



	nº de onda	Atribuição
<b>CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O</b>	667 cm <sup>-1</sup>	δ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	1043 cm <sup>-1</sup>	ν SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / ν Si-O
	1619 cm <sup>-1</sup> ; 1682 cm <sup>-1</sup>	ν O-H
	3401 cm <sup>-1</sup> ; 3511 cm <sup>-1</sup>	
	816 cm <sup>-1</sup>	δ Si-O
<b>Vidro</b>	816 cm <sup>-1</sup>	δ Si-O
<b>C-H</b>	2927 cm <sup>-1</sup> ; 2846 cm <sup>-1</sup>	ν C-H

**Figura II.2:** Espectro obtido por FTIR-ATR e respectivas atribuições, das crostas de corrosão do caso de estudo.

### ANEXO III – Esquema de preparação das amostras para estudo



**Figura III.1:** Esquema de preparação de amostras para estudo de interação da superfície com o LI e ensaios de dissolução dos sais de cálcio.



## ANEXO IV – Protocolo experimental da síntese do líquido iônico [P<sub>6,6,6,14</sub>][ANS]

### Materiais:

Material recorrente de laboratório

### Reagentes:

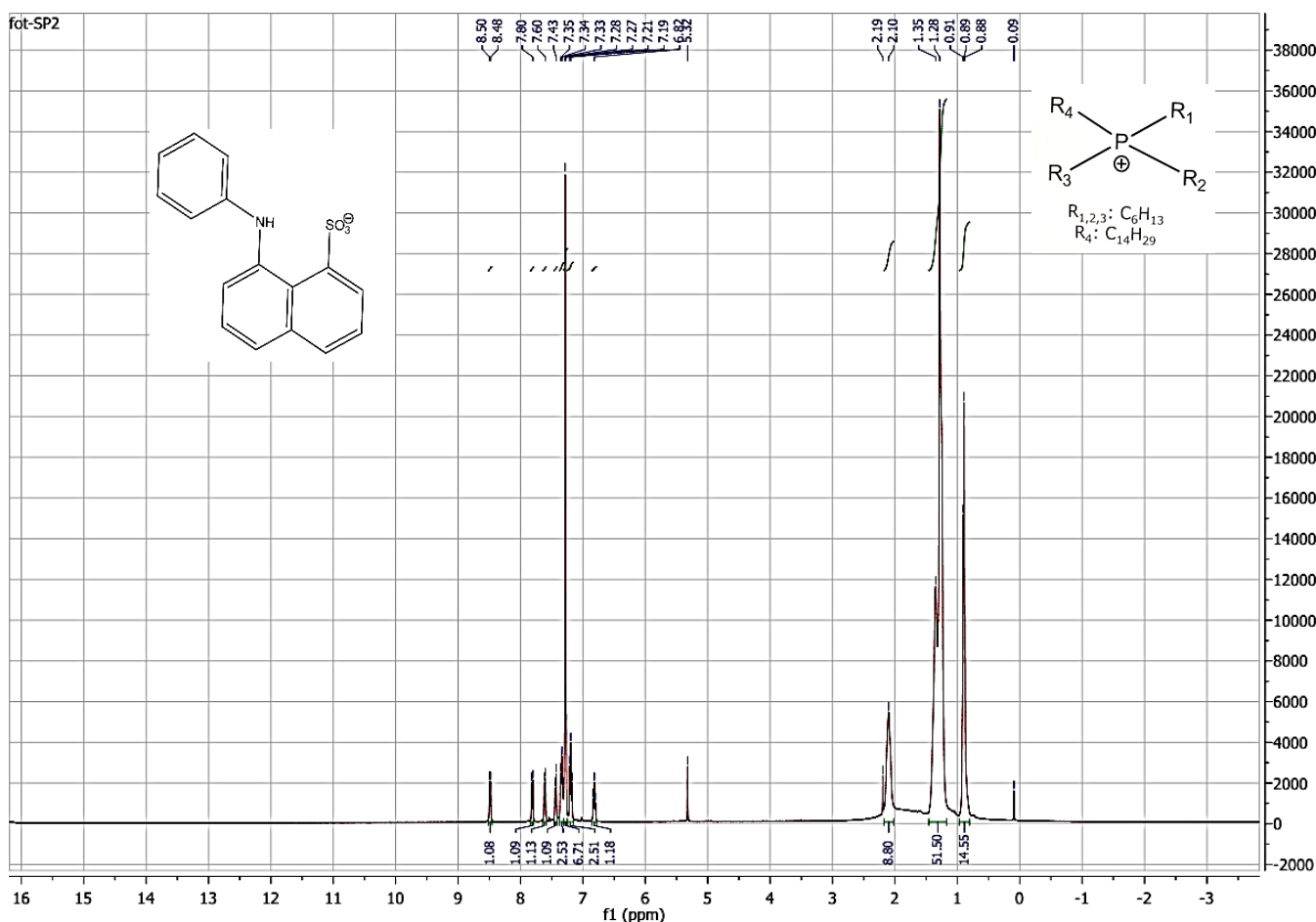
[P<sub>6,6,6,14</sub>]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> : 0,67 g

[NH<sub>4</sub>][ANS] : 0,46 g

Diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

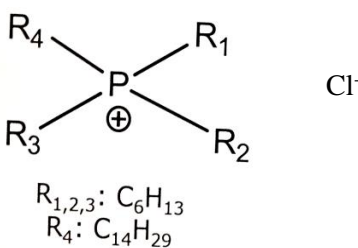
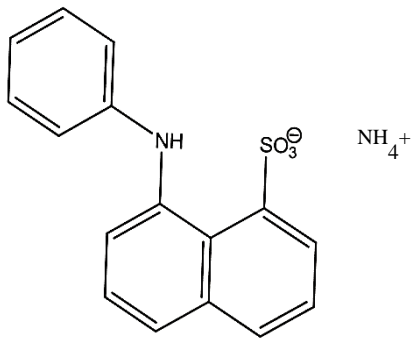
### Procedimento experimental:

1. Pesaram-se 0,67 g de [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> ( $1,29 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ ), dissolveram-se em 50ml de diclorometano e adicionaram-se 0,46 g de [NH<sub>4</sub>][ANS] ( $1,45 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ ), previamente dissolvidos no mesmo solvente; adicionou-se diclorometano até perfazer os 100 ml à solução;
2. A solução foi posta em agitação, à temperatura ambiente, durante 24 horas;
3. Após as 24 horas a solução foi filtrada de modo a remover o precipitado de NH<sub>4</sub>Cl formado, e a totalidade do solvente foi evaporado;
4. O produto final foi seco numa linha de vácuo e obteve-se um líquido viscoso verde escuro.



**Figura IV.1:** Espectro <sup>1</sup>H-NMR do líquido iônico [P<sub>6,6,6,14</sub>][ANS] (1:1) em cloroformio deuterado (CDCl<sub>3</sub>).

**Tabela IV.1:** Informação sobre o anião e catião utilizados na síntese do líquido iônico [13].

Nome, formula molecular e massa molecular	Estrutura química
<p><math>[P_{6,6,6,14}]Cl</math></p> <p><math>[CH_3(CH_2)_5]_3P(CH_2)_{13}CH_3Cl</math></p> <p>Cloreto de Triexil tetradecil fosfônio</p> <p>MM= 519,31 g/mol</p>	 <p><math>Cl^-</math></p> <p><math>R_{1,2,3}: C_6H_{13}</math>  <math>R_4: C_{14}H_{29}</math></p>
<p><math>[ANS][NH_4]</math></p> <p><math>C_{16}H_{13}NO_3S \cdot NH_3</math></p> <p>8-anilino-naftaleno-1-sulfonato de amônio</p> <p>MM= 316,37 g/mol</p>	 <p><math>NH_4^+</math></p>

## **ANEXO V – Condições de análise dos equipamentos utilizados**

---

### **Microscopia óptica**

A superfície dos esmaltes foi observada num microscópio óptico Zeiss Axionplan 2 com câmara de alta resolução Nikon DXM 200F a várias ampliações. O equipamento pertence ao Laboratório de pintura do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL.

### **Micro-análise por fluorescência de raios X dispersiva de energias ( $\mu$ -EDXRF)**

A análise qualitativa por fluorescência de raios X foi realizada com o espectrómetro ARTAX 800 Bruker® equipado com um tubo de raios X com alvo de Mo e detector de Si(Li) Xflash® refrigerado por efeito Peltier, existente no Laboratório Científico do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL.

As condições de análise para os vitrais em estudo foram: potencial de 40 kV, intensidade de corrente de 600  $\mu$ A com tempo de aquisição de 360 segundos. A análise foi feita em atmosfera de hélio, de modo a melhorar a detecção dos elementos mais leves (Si e Al).

### **FORS-UV-Vis**

As análises de UV-Vis foram realizadas com um espectrofotómetro Ocean Optics montado para realização de análises na gama dos 360-1100nm por meio de fibras ópticas pertencente ao Laboratório Científico do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL.

Os dados Reflectância obtidos foram tratados aplicando a formula de Kubelka-Munk:

$F(R)=(1-R)^2/2R=K/S$ . O “R” refere-se à reflectância absoluta, o “k” ao coeficiente de absorção luz e o “s” ao coeficiente de dispersão. Os esmaltes, contrariamente ao padrão branco de sulfato de bário utilizado para calibrar o aparelho, apresentam uma superfície brilhante fazendo variar o coeficiente de dispersão (s). A teoria de Kubelka-Munk é traduzida por uma razão de linearidade entre a intensidade de reflexão e a concentração da amostra (cobalto)

### **$\mu$ -Raman**

As análises de  $\mu$ -Raman, foram realizadas na superfície dos esmaltes utilizando o espectrómetro de Raman Horiba Jobin Yvon, modelo LabRaman 300, pertencente Laboratório Científico do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL. Para a aquisição dos espectros utilizou-se o laser de estado sólido com linha de excitação de 785 nm (500mW), focado com objectivas Olympus de 50x. Todas as análises foram realizadas sem filtro e com os seguintes

parâmetros fixos: 20 ciclos de 10s de aquisição, na gama espectral entre 200-1500 cm<sup>-1</sup> e 200-2000 cm<sup>-1</sup>. A calibração do aparelho foi realizada com um padrão de silício.

### **FTIR-ATR**

As análises de FTIR, foram realizadas com um espectrofotómetro de infravermelho portátil da Agilent, em modo ATR (Attenuated Total Reflectance). Todos os espectros foram obtidos na gama espectral 650 – 4000 cm<sup>-1</sup>, analisando-se a 32 scans e com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

### **Espectroscopia de Emissão Atómica por Indução Eléctrica de Plasma (ICP-AES)**

O equipamento de ICP-AES utilizado é da marca Horiba Jobin-Yvon modelo Ultima de observação radial, equipado com um gerador RF de 40.68 MHz e um monocromador tipo Czerny-Turner de 1.00 m.

### **Microscópio electrónico de varrimento com microanálise de raios X (SEM-EDS)**

O microscópio utilizado foi um Hitachi S2400, com uma tensão de aceleração de 25kV e 20kV, e um detector de EDS para elementos leves SDD da Bruker. As amostras foram previamente revestidas com um filme fino de Au/Pd num Sputter coater da Quorum Technologies modelo Q150T ES. O equipamento utilizado encontra-se no Instituto Superior Técnico.

### **Colorimetria**

As análises de colorimetria foram realizadas com um Datacolor Internacional. Esta técnica adquire coordenadas do sistema CIELab onde o L\* representa a luminosidade (0-100), o a\* a escala verde-vermelho (-120-+120) e o b\* azul- amarelo (-120-+120). As diferenças de cor entre amostras padrão e de teste, são definidas pelas suas diferenças de L\* ( $\Delta L^*$ ), a\* ( $\Delta a^*$ ), b\* ( $\Delta b^*$ ). A diferença total de cor entre duas amostras é calculada segundo a seguinte formula:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}. [34]$$

### **Perfilometria**

As medições de rugosidade das superfícies foram realizadas com um perfilometro Ambios XP-200 equipado com uma ponta de 2.5 µm. As medições são feitas sequencialmente traçando linhas de perfil espaçadas por 3 µm e analisadas com um software TrueMap para compilação de imagens 3D. As imagens 3D são acompanhadas pelos respectivos valores de rugosidade medidos pelo software, sendo eles: i) rugosidade média (Sa) obtida a partir da média do conjunto dos valores correspondentes aos picos mais altos e vales da amostra; ii) rugosidade

RMS (Sq) obtida a partir da aplicação do método dos mínimos quadrados ao conjunto dos valores correspondentes aos picos mais altos e vales da amostra; iii) *Peak to Valley Height* (St) obtida da diferença do pico mais alto e vale mais baixo da amostra.

## PIXE

Foi utilizado um feixe de prótons de 2 MeV produzido por um acelerador de Van de Graaff de 2.5 MV. As medidas de PIXE foram realizadas em condições de feixe externo utilizando a microsonda nuclear de varrimento instalada no IST/CTN. Uma janela de nítreto de silício com 100 nm de espessura separa a zona de vácuo do exterior e a amostra é colocada ao ar, a cerca de 3 mm desta janela. O feixe pode varrer a superfície da amostra até dimensões máximas de 800x800  $\mu\text{m}^2$  com resolução espacial de 70x70  $\mu\text{m}^2$ . Os raios-X resultantes da interacção entre o feixe de prótons e os elementos constituintes da amostra em análise são detectados por um Bruker SDD com 30  $\text{mm}^2$  de área activa e janela de Be com 8  $\mu\text{m}$  de espessura. Um fluxo de hélio entre a zona do detector e a amostra é ainda usado para diminuir a atenuação de raios-X de baixa energia como é o caso dos raios-X do Na. A aquisição de dados e controlo experimental (incluindo a construção de mapas 2D de distribuição elementar) é feita através do programa OMDAQ. A análise de espectros e quantificação elementar é realizada utilizando o programa WinGupix.

**- Vidro de base 1**

*Composition of a flux, for common purposes, moderately soft*

*Take of the glass of lead one pound, of pearl ashes six ounces, of sea salt two ounces. Treat them according to the general directions for fluxes. This is a very cheap flux; and will ferve extremely well for all purposes where a tinge of yellow will not be injurious; or where the flux is not required to be extremely soft.*

**- Vidro de base 2**

*Composition of a soft flux for common purposes*

*Take of the glasss of lead one pound, of pearl ashes six pounds, of borax four ounces, of arsenic one ounce. Proceed according to the general directions.*

*This is a very soft flux; and will vitrify a very large proportion of zaffer, or the precipitated powders, or calxes of metals. It is, therefore, very proper for forming strong glazing colours where harder fluxes are used with the rest: or for all purposes, where there is any necessity for, or convenience in, burnig the enamel with a slighter heat.*

**- Vidro de base 3**

*Composition of a transparente flux, perfectly white, and moderatly soft*

*Take of commun flint glass powdered one pound, of pearl ashes six ounces, of sea salt two ounces, of bora xone ounce. Proceed as with the others. This for purples, crimsons, and such colours as also are injured by any tinge of yellow; as also for white, where purity is required. It is rather harder than N<sup>o</sup>1 above given; but that may be corredted where necessary by any intermediate proportion of borax, betwixt that given here and in the next.*

**- Receita 8**

*Composition for a transparente blue*

*Take of any of the fluxes four parts, of zaffer one part. Mix and fuse them with a strong fire, til the whole mass, be perfectly transparente: but, if the quantity of flux be not suficient to vitrify the zaffre, add more, or a small proportion of borax. When the vitrification of the whole is perfect, pour out the Composition, and levigate it for use. This will produce a very fine transparente blue; and being extremely deep, will make very strong shades, and give the effect of blacknefs, where there is a strong body of it laid on. This may bem ade with less zaffer, when a less strong effect of the colour is wanted.*

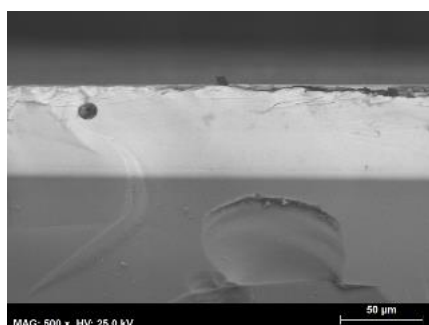
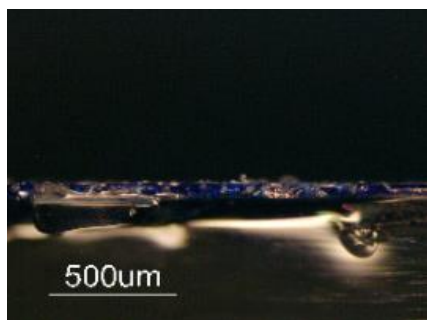
**- Receita 10**

*Composition of azure blue from copper*

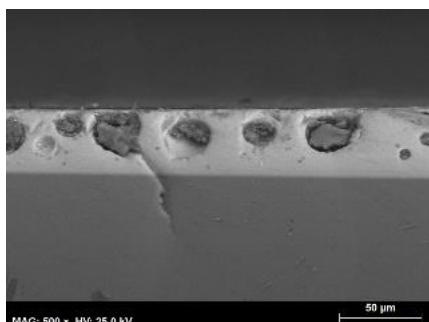
*Take of the fluxes N<sup>o</sup>3 or 4 five parts of copper calcined to a purple colour and of zaffer each one part. Mix and ,flux them well together; and then levigate, with the mixture, of the calx of antimony or tin, calcined by nitre, one part; and keep the matter for painting. This is so precarious with respect to the success, that i tis rarely used: but it will sometimes produce a good blue; and is then cooler and better for more purposes than the blues formed, either of zaffers and white, or the ultramarine-ashes.*

## ANEXO VII– Imagens obtidas por MO e SEM em corte transversal dos esmaltes em estudo

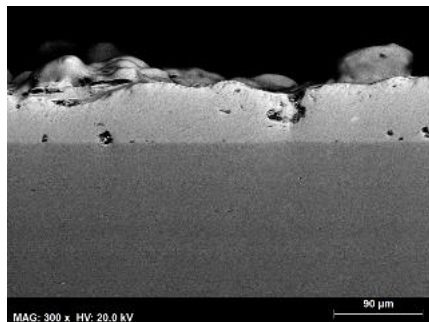
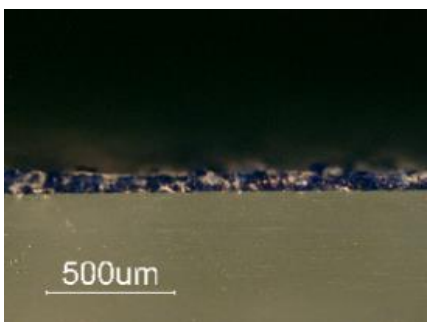
---



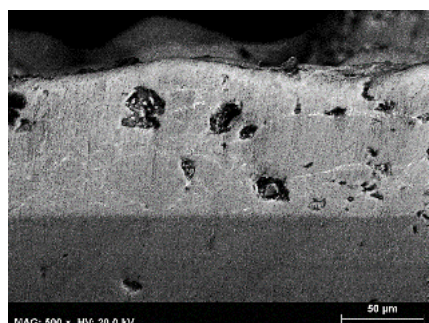
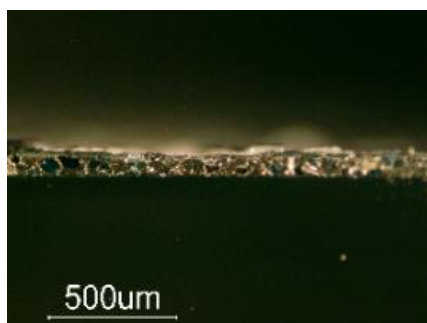
**Figura VII.1:** Imagem de corte obtida por microscopia óptica (campo escuro) e SEM no esmalte R8B1S.



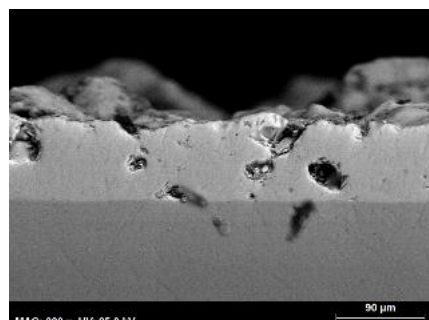
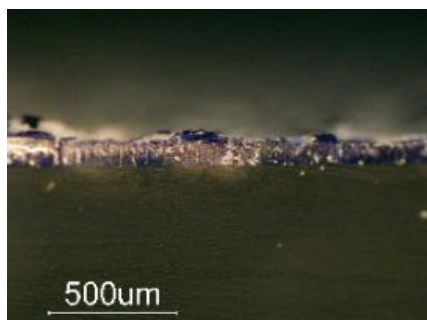
**Figura VII.2:** Imagem de corte obtida por microscopia óptica (campo escuro) e SEM no esmalte R8B2S.



**Figura VII.3:** Imagem de corte obtida por microscopia óptica (campo escuro) e SEM no esmalte R8B3S.

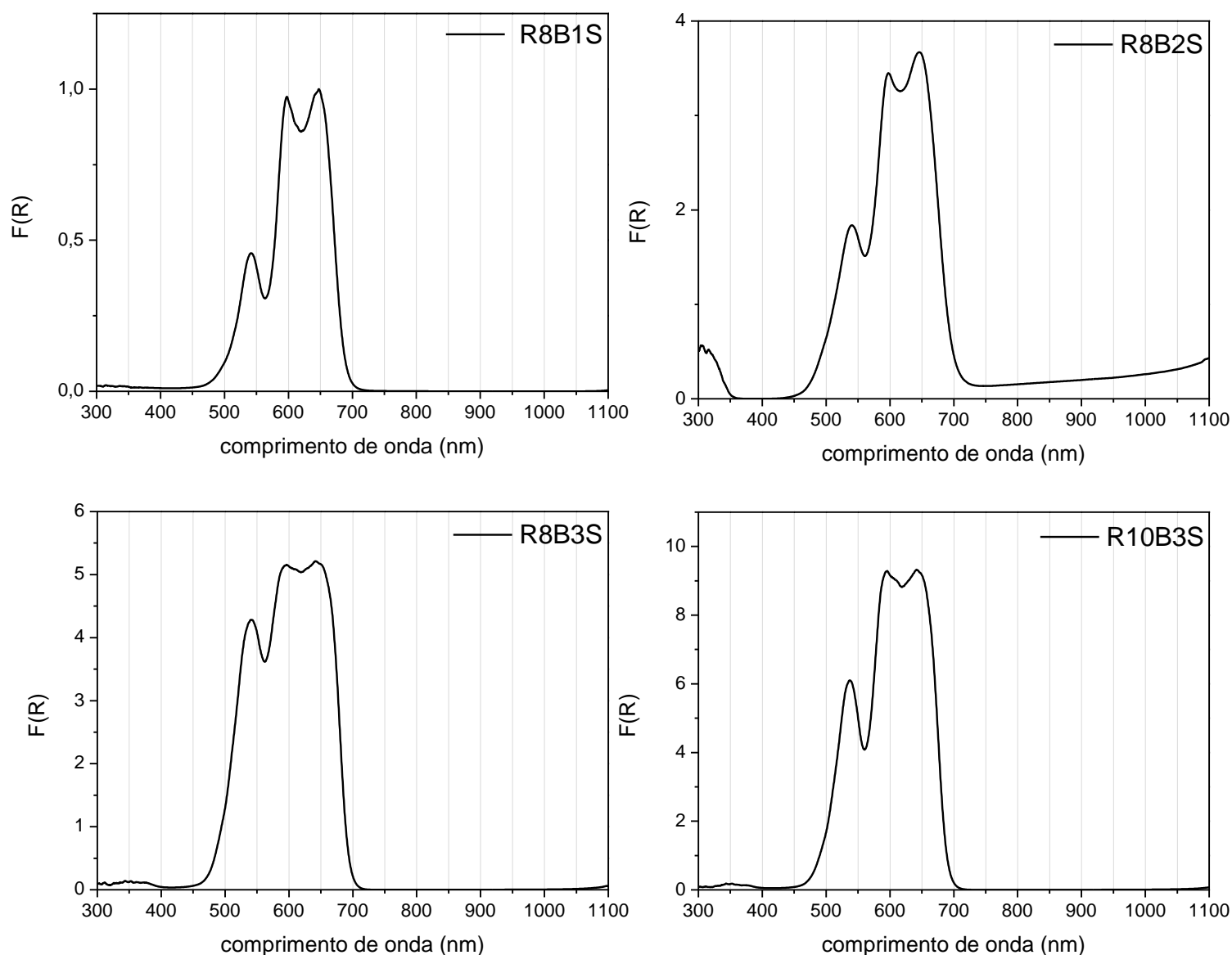


**Figura VII.4:** Imagem de corte obtida por microscopia óptica (campo escuro) e SEM no esmalte R10B3S.



**Figura VII.5:** Imagem de corte obtida por microscopia óptica (campo escuro) e SEM no esmalte VCR02.

## ANEXO VIII – Espectros FORS-UV-Vis obtidos para os esmaltes em estudo (t0)



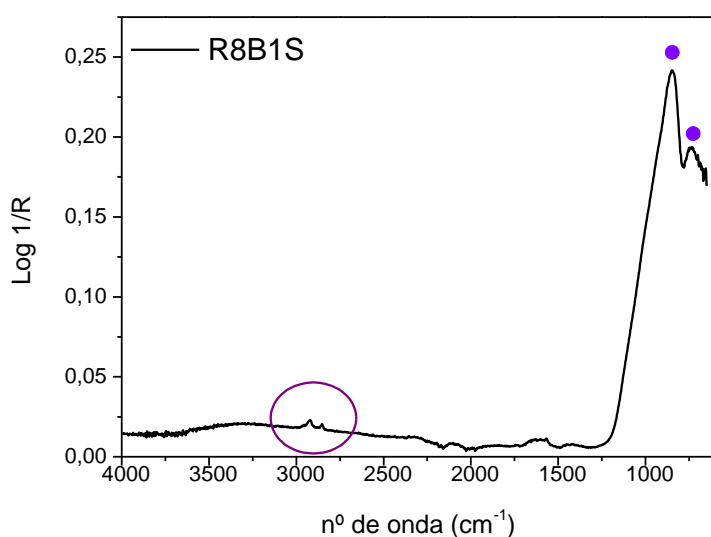
**Figura VIII.1:** Espectros obtidos por FORS-UV-Vis para os esmaltes em estudo.

**Tabela VIII.1:** Média dos valores obtidos para as três bandas características do cobalto, para cada esmalte.

Esmalte	Posição dos picos (nm)		
<b>R8B1S</b>	541	597	647
<b>R8B2S</b>	540	597	646
<b>R8B3S</b>	540	596	641
<b>VCR02</b>	536	596	641



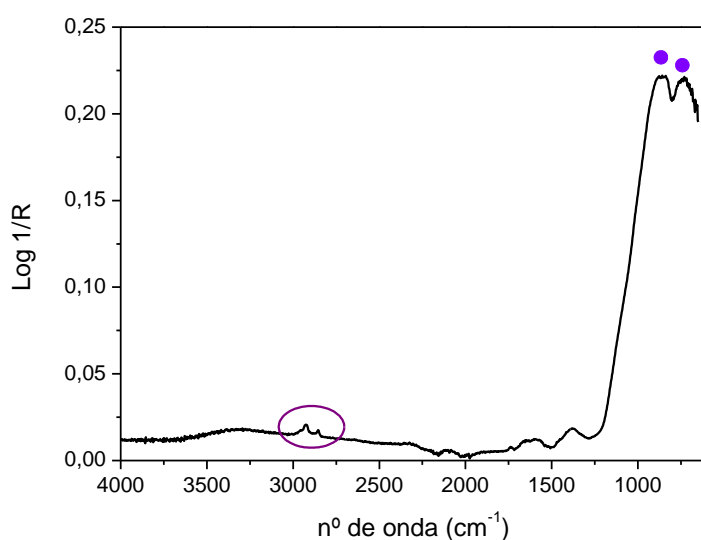
## ANEXO IX – Análise FTIR-ATR das amostras de esmalte



**Figura IX.1:** Espectro obtido por FTIR-ATR no esmalte R8B1S.

**Tabela IX.1:** Atribuições dos picos obtidos, por FTIR-ATR, na superfície do esmalte R8B1S (figura IX.1) [35,36].

	Atribuições (cm <sup>-1</sup> )
● v Si-O	735; 846
○ v C-H	2852; 2924

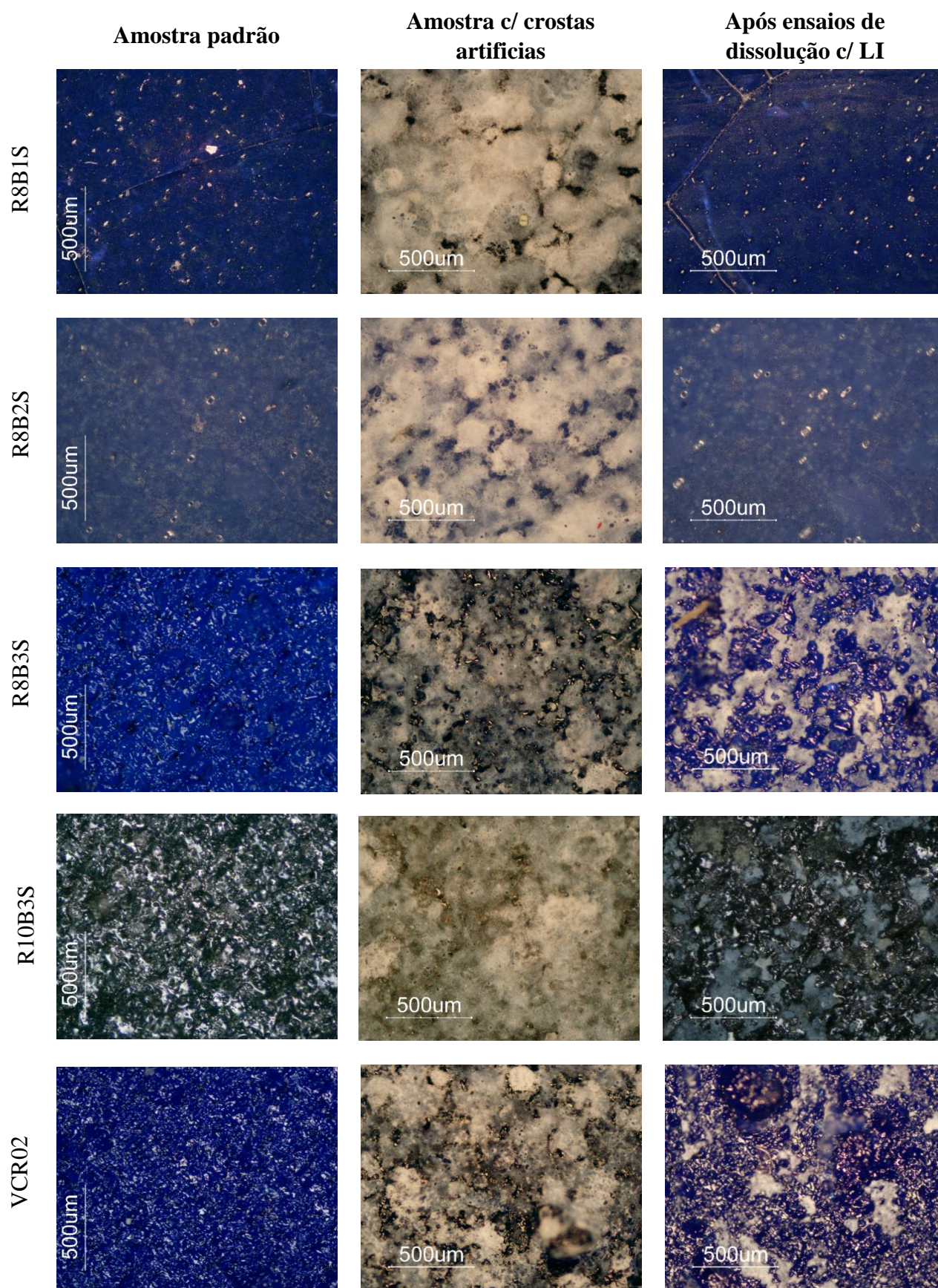


**Figura IX.2:** Espectro obtido por FTIR-ATR no esmalte R8B2S.

**Tabela IX.2:** Atribuições dos picos obtidos, por FTIR-ATR, na superfície do esmalte R8B2S (figura IX.2) [35,36].

	Atribuições (cm <sup>-1</sup> )
● v Si-O	735; 859
○ v C-H	2852; 2924

## ANEXO X – Ensaios de dissolução dos sais de cálcio

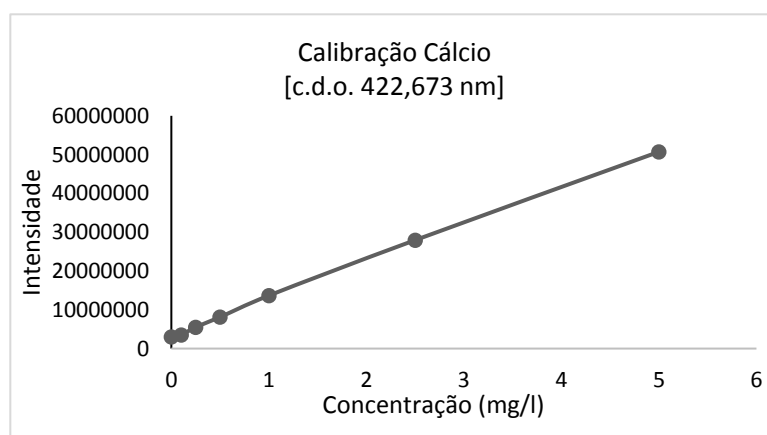


**Figura X.1:** Imagens de microscopia óptica obtidas das amostras padrão, com crostas artificiais e após ensaios de dissolução para os esmaltes em estudo.

## ANEXO XI – Análises ICP-AES ensaios de dissolução das crostas artificiais

**Tabela XI.1:** Resultados da análise de ICP-AES, obtidos nos ensaios de dissolução das crostas artificiais, sobre as amostras de esmalte, com respectivas médias e desvios padrão.

Amostra	Ca (mg/l)	Média e desvio padrão
R8B1S F	14.2	16,9 ± 2,52
R8B1S G	17.2	
R8B1S H	19.0	
R8B2S F	9.62	8,29 ± 1,54
R8B2S G	6.60	
R8B2S H	8.65	
R8B3S F	6.41	6,21 ± 3,70
R8B3S G	2.42	
R8B3S H	9.81	
R10B3S F	6.47	7,90 ± 2,18
R10B3S G	10.4	
R10B3S H	6.82	
VCR02 F	4.98	4,93 ± 0,12
VCR02 G	5.02	
VCR02 H	4.79	



**Figura XI.1:** ICP-AES: Recta de calibração do líquido iónico [P<sub>6,6,14</sub>][ANS] utilizado para a detecção do cálcio.

## ANEXO XII: Resultados ICP-AES da interacção do liquido iónico com a superfície do esmalte (21 dias)

**Tabela XII.1:** Resultados das análises ICP-AES obtidos na interacção do liquido iónico com a superfície dos esmaltes em mg/l.

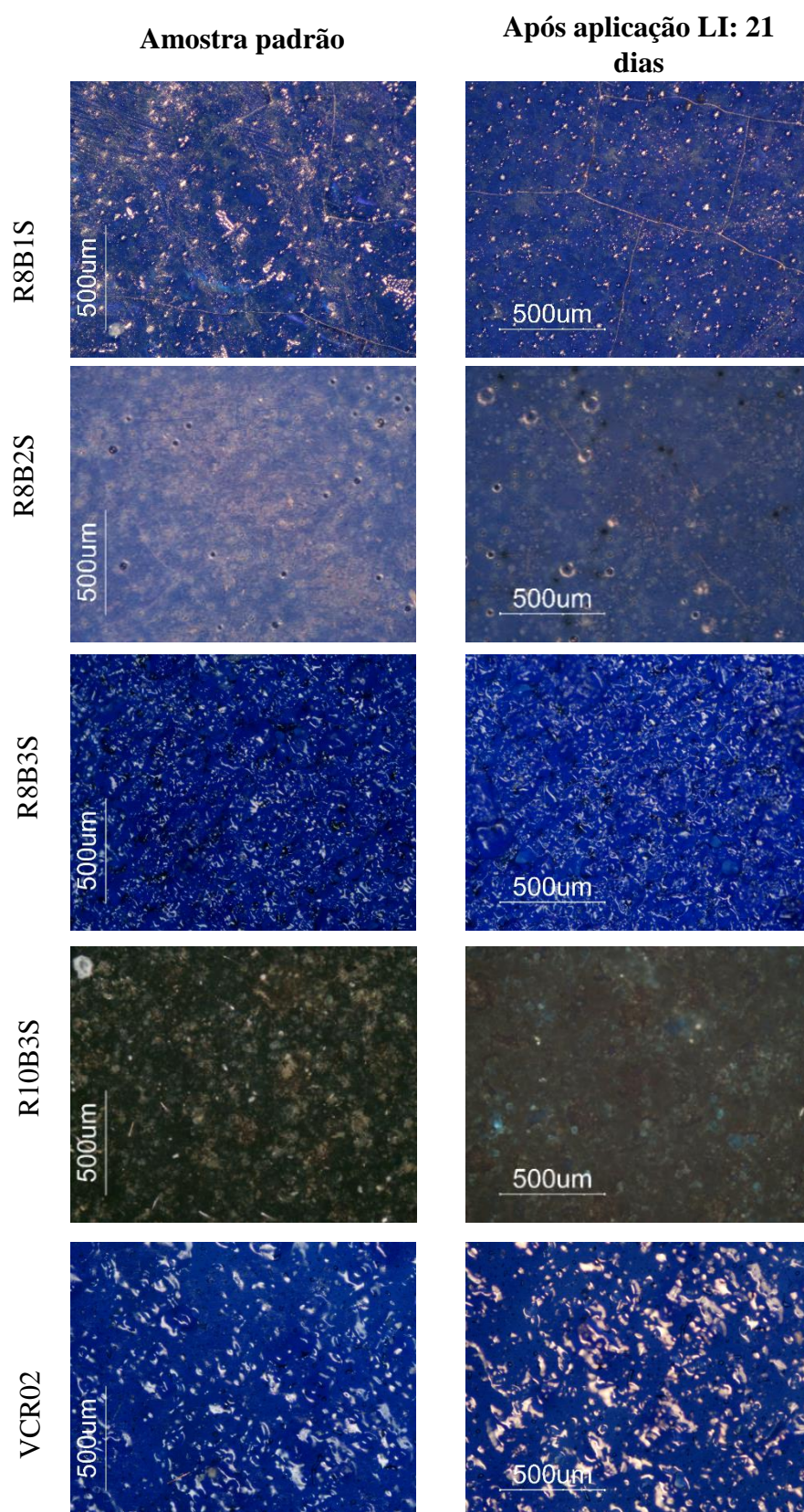
Amostra	Al (mg/l)	As (mg/l)	B (mg/l)	Ca (mg/l)	Cu (mg/l)	K (mg/l)	Na (mg/l)	Pb (mg/l)	Si (mg/l)
<b>R8B1 C</b>	0,19	0,67	-	0,89	-	1,24	0,55	5,14	0,33
<b>R8B1 D</b>	0,21	0,34	0,48	1,46	-	0,91	0,57	7,84	0,49
<b>R8B1 E</b>	-	-	-	1,12	-	1,49	0,69	9,27	0,10
<b>M/D.V.</b>	$0,2 \pm 0,01$	$0,5 \pm 0,23$	$0,48$	$1,16 \pm 0,29$		$1,21 \pm 0,29$	$0,60 \pm 0,08$	$7,42 \pm 2,10$	$0,31 \pm 0,20$
<b>R8B2 C</b>	0,18	-	-	0,89	-	0,77	0,49	-	0,13
<b>R8B2 D</b>	-	-	-	2,01	-	1,48	0,52	1,02	0,05
<b>R8B2 E</b>	0,38	-	-	0,90	-	0,62	0,45	-	0,06
<b>M/D.V.</b>	$0,28 \pm 0,14$			$0,90 \pm 0,64$		$0,70 \pm 0,46$	$0,47 \pm 0,04$	$1,02$	$0,10 \pm 0,04$
<b>R8B3 C</b>	0,06	-	-	0,78	-	0,53	0,45	-	-
<b>R8B3 D</b>	0,17	-	-	0,68	-	0,99	0,52	-	-
<b>R8B3 E</b>	-	-	-	0,58	-	0,69	0,44	-	-
<b>M/D.V.</b>	$0,11 \pm 0,08$			$0,73 \pm 0,10$		$0,76 \pm 0,23$	$0,49 \pm 0,04$		
<b>R10B3 C</b>	-	-	-	0,62	3,07	0,58	0,45	-	-
<b>R10B3 D</b>	-	-	-	1,03	1,12	0,48	0,44	-	-
<b>R10B3 E</b>	-	-	-	2,15	7,67	0,98	0,52	-	-
<b>M/D.V.</b>				$1,27 \pm 0,79$	$3,95 \pm 3,36$	$0,68 \pm 0,26$	$0,47 \pm 0,04$		
<b>VCRO2 C</b>	0,32	-	-	1,58	-	0,72	0,48	-	-
<b>VCRO2 D</b>	0,47	0,20	-	1,10	-	0,74	0,46	-	-
<b>VCRO2 E</b>	0,71	0,40	-	0,94	-	0,54	0,46	-	-
<b>M/D.V.</b>	$0,5 \pm 0,20$	$0,3 \pm 0,14$		$1,21 \pm 0,33$		$0,67 \pm 0,11$	$0,47 \pm 0,01$		

**M: média ; D.V.: desvio padrão**



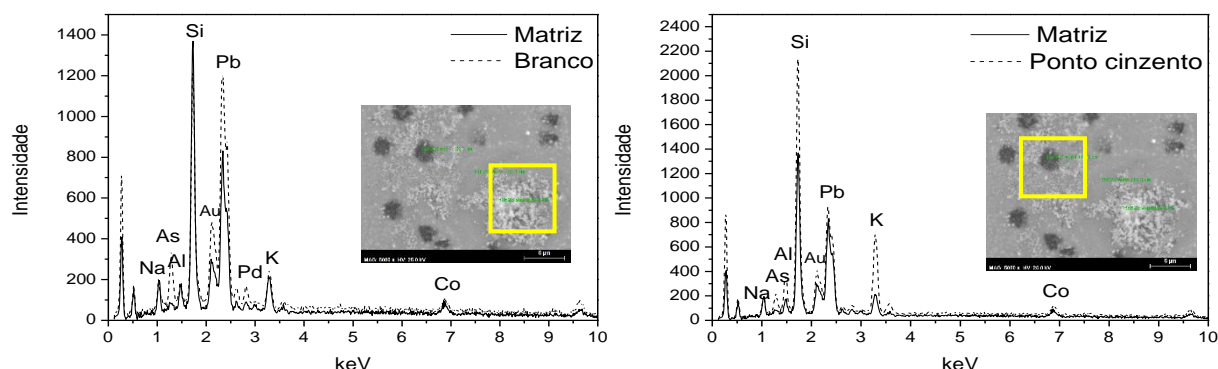
### ANEXO XIII: Avaliação da interação do líquido iônico com os esmaltes

---



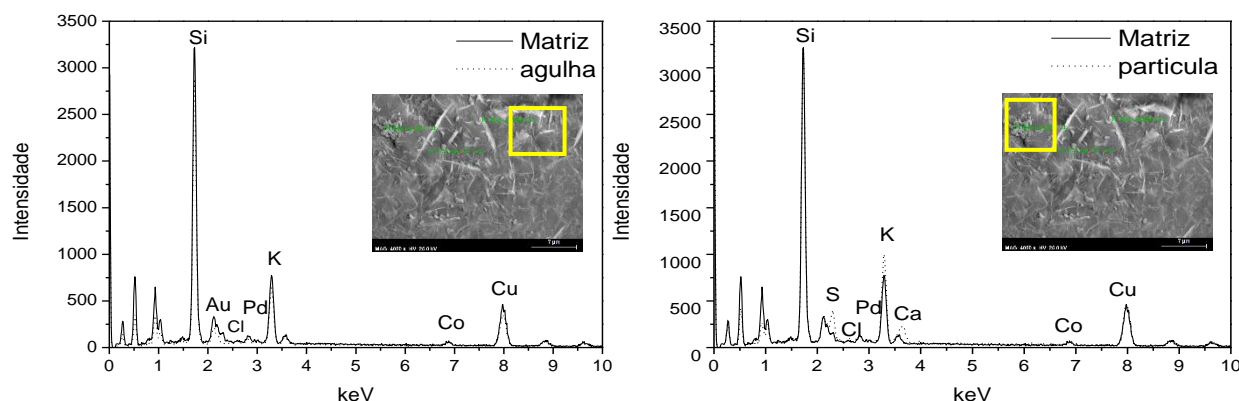
**Figura XIII.1:** Fotografias de microscopia óptica obtidas antes e depois do ensaio de aplicação do líquido iônico, durante 21 dias.

## ANEXO XIV: Espectros obtidos por SEM-EDS das partículas encontradas na superfície dos esmaltes



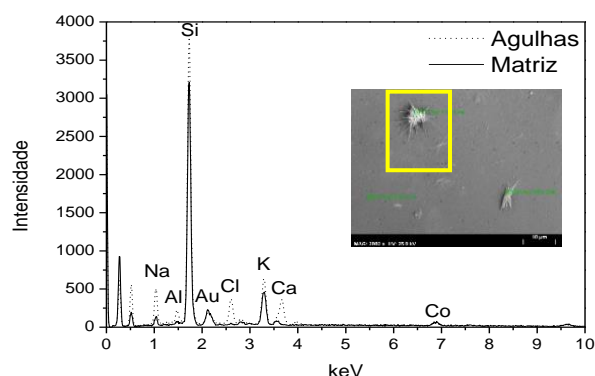
**Figura XIV.1:** Espectros SEM-EDS obtidos nas partículas encontradas à superfície do esmalte R8B2S.

No espectro do aglomerado branco sobre a matriz do esmalte verifica-se uma maior intensidade dos picos chumbo e arsénio, ambos pertencentes à composição do R8B2S. O espectro do ponto cinzento sobre a matriz mostrou uma maior intensidade de silício. (Ver figura XVI.1)



**Figura XIV.2:** Espectros SEM-EDS obtidos nas partículas encontradas à superfície do esmalte R10B3S.

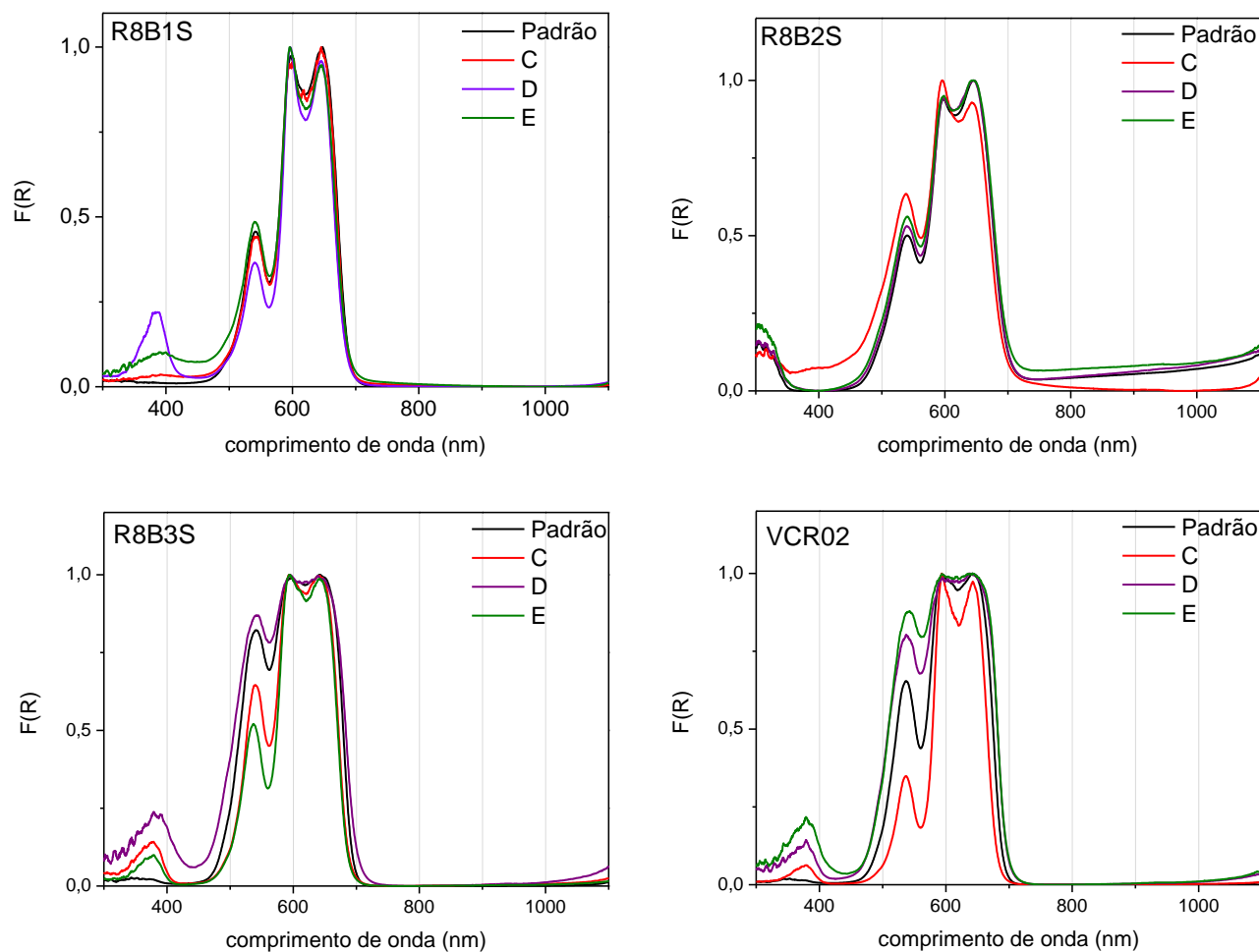
No espectro obtido nas agulhas à superfície, sobre a matriz não se observaram alterações nos elementos. No entanto no caso das partículas redondas observou-se o aparecimento dos picos do enxofre (S) e do cálcio (Ca).



No espectro obtido nas partículas em forma de agulhas sobre a matriz, observou-se o aparecimento dos picos de cálcio e cloro bem como uma maior intensidade dos picos de silício e sódio.

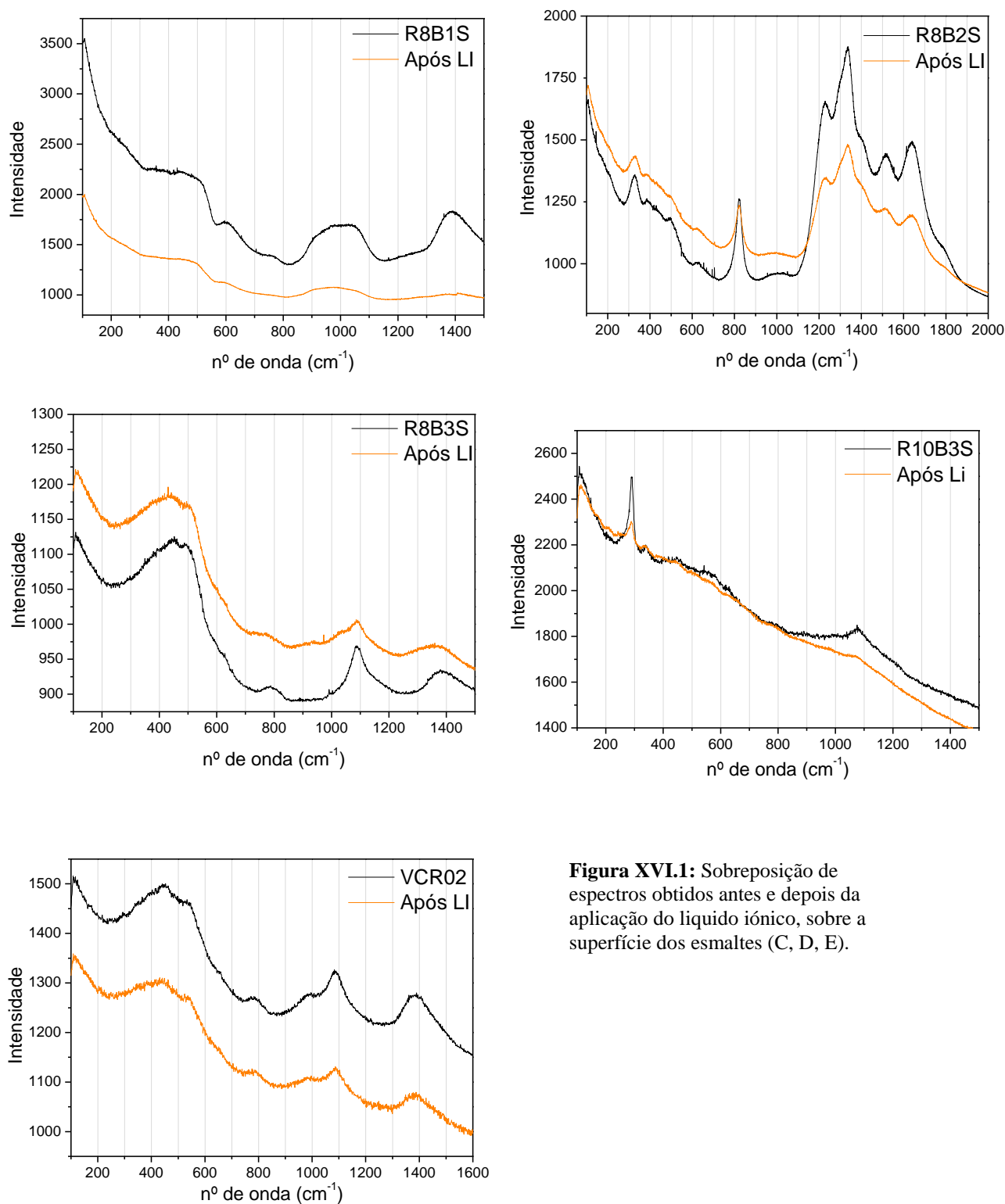
**Figura XIV.3:** Espectro SEM-EDS obtido nas partículas encontradas à superfície do esmalte R8B3S.

## ANEXO XV: Espectros FORS-UV-VIS antes e depois da interacção com o liquido iónico



**Figura XV.1:** Sobreposição dos espectros obtidos por FORS-UV-Vis nas superfícies dos esmaltes em estudo, antes e depois da interacção do liquido iónico,.

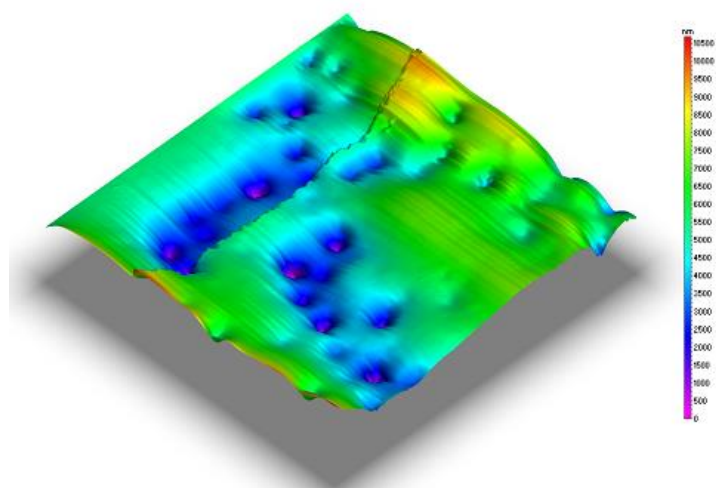
## ANEXO XVI – Espectros Raman obtidos antes e depois da interacção com o líquido iónico



**Figura XVI.1:** Sobreposição de espectros obtidos antes e depois da aplicação do líquido iónico, sobre a superfície dos esmaltes (C, D, E).

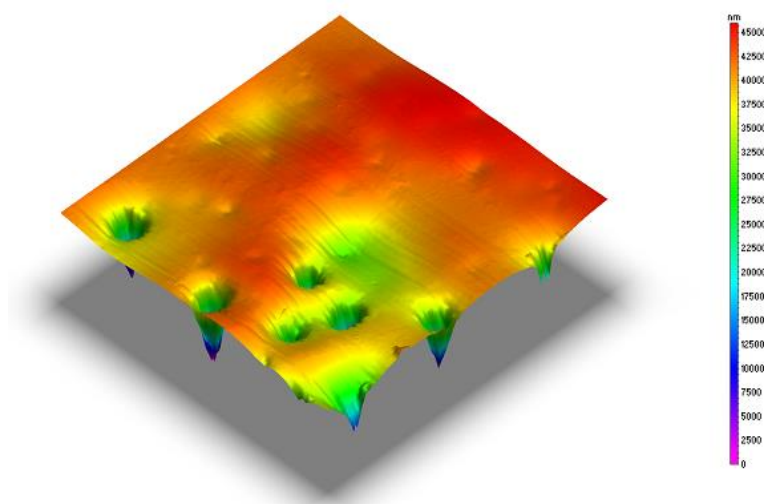


## ANEXO XVII – Resultados obtidos por Perfilometria 3D



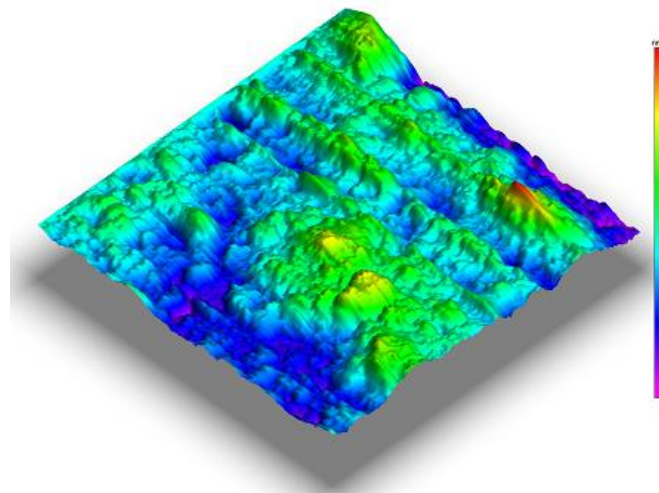
Parâmetro	Valor ( $\mu\text{m}$ )	Descrição
Sa	1,28	Rugosidade Média
Sq	1,59	Rugosidade RMS
St	10,69	Peak to Valley Hight

**Figura XVII.1:** Imagem obtida por perfilometria 3D da superfície da amostra R8B1S e respectivos valores de rugosidade.



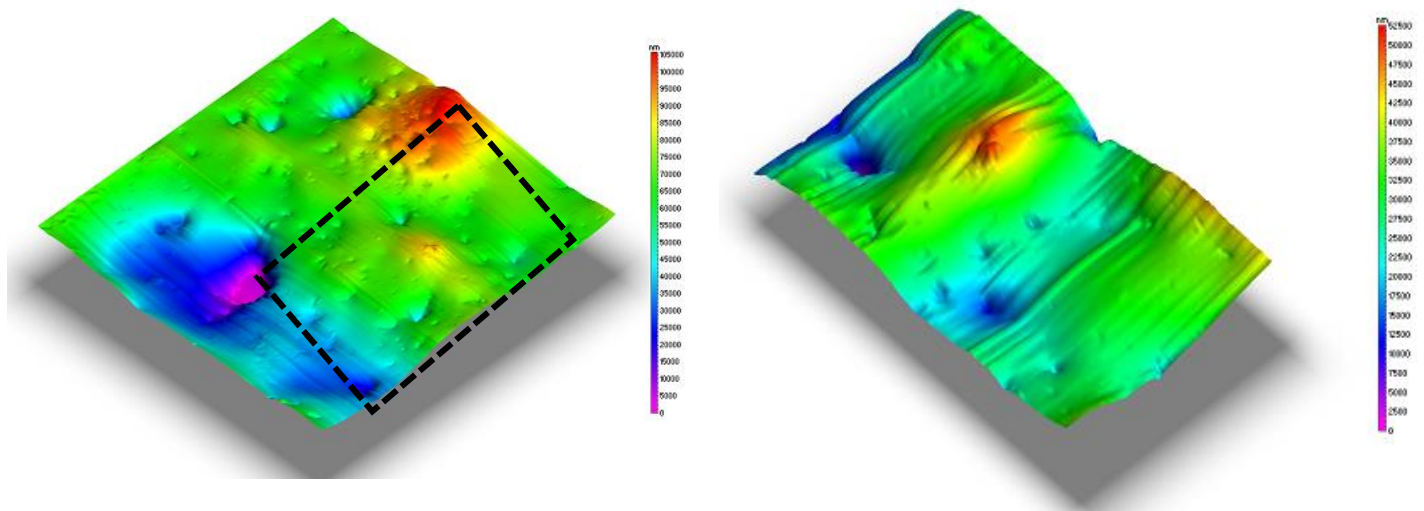
Parâmetro	Valor ( $\mu\text{m}$ )	Descrição
Sa	3,04	Rugosidade Média
Sq	4,65	Rugosidade RMS
St	45,97	Peak to Valley Hight

**Figura XVII.2:** Imagem obtida por perfilometria 3D da superfície da amostra R8B2S e respectivos valores de rugosidade.



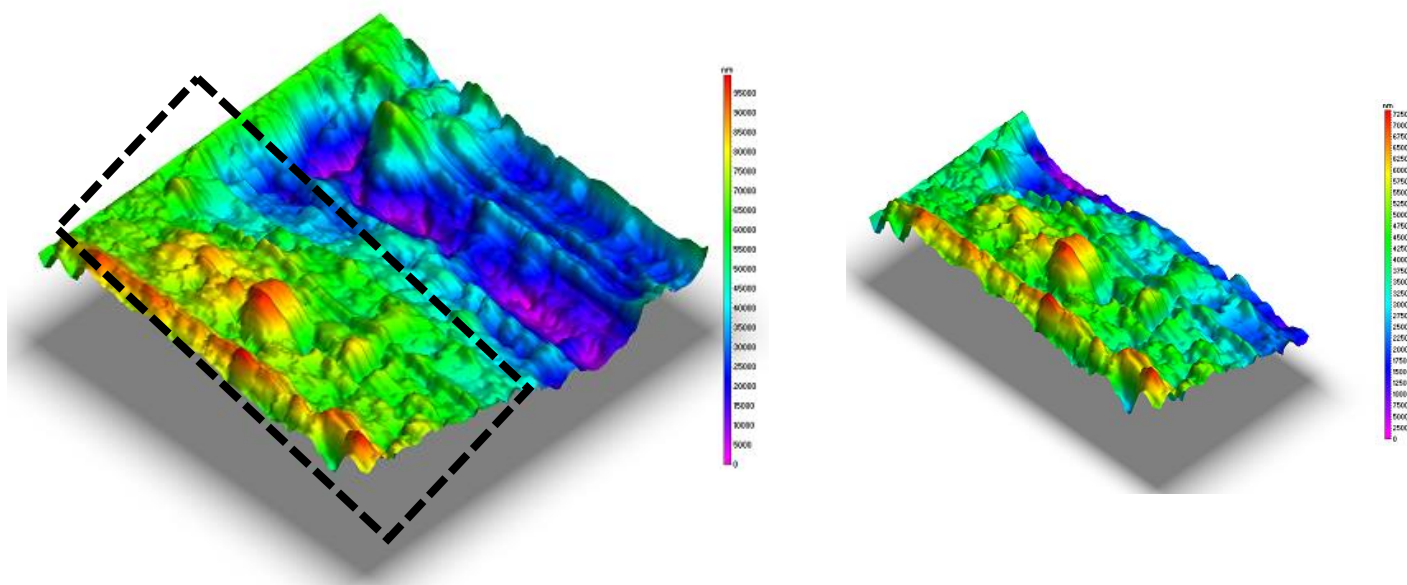
Parâmetro	Valor ( $\mu\text{m}$ )	Descrição
Sa	10,19	Rugosidade média
Sq	12,75	Rugosidade RMS
St	93,09	<i>Peak to Valley Hight</i>

**Figura XVII.3:** Imagem obtida por perfilometria 3D na superfície da amostra R8B3S e respectivos valores de rugosidade.



Parâmetro	Valor ( $\mu\text{m}$ )	Descrição
Sa	5,14	Rugosidade média
Sq	6,65	Rugosidade RMS
St	52,59	<i>Peak to Valley Hight</i>

**Figura XVII.4:** Imagem obtida por perfilometria 3D na superfície da amostra R10B3S e respectivos valores de rugosidade.



Parâmetro	Valor ( $\mu\text{m}$ )	Descrição
Sa	10,56	Rugosidade média
Sq	13,25	Rugosidade RMS
St	73,41	<i>Peak to Valley Hight</i>

**Figura XVII.5** Imagem obtida por perfilometria 3D da superfície da amostra VCR02 e respectivos valores de rugosidade.

Nas amostras de esmalte R10B3S e VCR02 utilizaram-se zooms de zonas seleccionadas, de modo a não incluir no valor medido de rugosidade da amostra defeitos provenientes do modo de aplicação do esmalte (espátula).